



北京大学物理学丛书

The Series of Advanced Physics of Peking University

现代半导体物理



北京大学出版社 PEKING UNIVERSITY PRESS

北京大学物理学丛书

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

现代半导体物理

夏建白　编著

北京大学出版社
·北　京·

The Series of Advanced Physics of Peking University

Current Semiconductor Physics

Xia Jianbai

Peking University Press
Beijing

图书在版编目(CIP)数据

现代半导体物理/夏建白编著. —北京:北京大学出版社,2000
(北京大学物理学丛书)
ISBN 7-301-04440-2

Ⅰ.现… Ⅱ.夏… Ⅲ.半导体物理学-基本知识 Ⅳ.047

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第03872号

书　　名:现代半导体物理
著作责任者:夏建白 编著
责 任 编 辑:瞿 定
标 准 书 号:ISBN 7 301 04440-2/O・455
出 版 者:北京大学出版社
地　　址:北京市海淀区中关村北京大学校内 100871
网　　址:http://cbs.pku.edu.cn/cbs.htm
电　　话:出版部 62752015 发行部 62754140 编辑室 62752021
电 子 信 箱:zpup@pup.pku.edu.cn
排 版 者:北京高新特公司激光照排中心
印 刷 者:北京大学印刷厂
发 行 者:北京大学出版社
经 销 者:新华书店
850×1168 32开本 9.75印张 250千字
2000年12月第1版 2000年12月第1次印刷
印　　数:0001—3000册
定　　价:16.00元

北京大学物理学丛书（第一辑）

广义相对论引论	俞允强
量子力学导论	曾谨言
近代光学信息处理	宋菲君 S. Jutamulia
理论物理基础	彭桓武 徐锡申
高温超导物理	韩汝珊
数学物理方法	吴崇试
原子核理论——它的深化与扩展	张启仁
李代数李超代数及在物理中的应用	韩其智 孙洪洲
电动力学简明教程	俞允强
特殊函数概论	王竹溪 郭敦仁
物理学中的非线性方程	刘式适 刘式达
固体物理基础	阎守胜
现代半导体物理	夏建白

《北京大学物理学丛书》编委会名单

前　言

物理学是自然科学的基础，是探讨物质结构和运动基本规律的前沿学科。几十年来，在生产技术发展的要求和推动下，人们对物理现象和物理学规律的探索研究不断取得新的突破。物理学的各分支学科有着突飞猛进的发展，丰富了人们对物质世界物理运动基本规律的认识和掌握，促进了许多和物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的进步。物理学的发展是许多新兴学科、交叉学科和新技术学科产生、成长和发展的基础和前导。

为适应现代化建设的需要，为推动国内物理学的研究、提高物理教学水平，我们决定推出《北京大学物理学丛书》，请在物理学前沿进行科学研究和教学工作的著名物理学家和教授对现代物理学各分支领域的前沿发展做系统、全面的介绍，为广大物理学工作者和物理系的学生进一步开展物理学各分支领域的探索研究和学习，开展与物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的研究和学习提供研究参考书、教学参考书和教材。

本丛书分两个层次。第一个层次是物理系本科生的基础课教材，这一教材系列，将在几十年来几代教师，特别是在北京大学教师的教学实践和教学经验积累的基础上，力求深入浅出、删繁就简，以适于全国大多数院校的物理系使用。它既吸收以往经典的物理教材的精华，尽可

能系统地、完整地、准确地讲解有关的物理学基本知识、基本概念、基本规律、基本方法；同时又注入科技发展的新观点和方法，介绍物理学的现代发展，使学生不仅能掌握物理学的基础知识，还能了解本学科的前沿课题和研究动向，提高学生的科学素质。第二个层次是研究生教材、研究生教学参考书和专题学术著作。这一系列将集中于一些发展迅速、已有开拓性进展、国际上活跃的学科方向和专题，介绍该学科方向的基本内容，力求充分反映该学科方向国内外前沿最新进展和研究成果。学术专著首先着眼于物理学的各分支学科，然后再扩展到与物理学紧密相关的交叉学科。

愿这套丛书的出版既能使国内著名物理学家和教授有机会将他们的累累硕果奉献给广大读者，又能对物理的教学和科学研究起到促进和推动作用。

《北京大学物理学丛书》编辑委员会

1997年3月

Preface

Physics is the foundation of natural sciences, a leading discipline of studying structures of matter and basic laws of motion. For several decades, driving by the demands of developing technology, the breakthrough in the studies of physical phenomenon and the laws of physics never end. During this period, all branches of Physics grew very fast and our knowledge of the basic laws governing the motion of the physical world was highly enriched. The growing of physics accelerated the progress of many physics related areas and technologies. The development of physics provided grounds and guidance for the birth and the growth of those new branches of physics, related areas and new technologies.

In order to catch up the main stream of the modernization and to give an impetus to scientific research and to improve teaching of physics in China. We decided to publish "*The Series of Advanced Physics of Peking University*". We invited those distinguished physicists and professors who worked in the frontier of physics to give series introductions to all branches of modern physics and recent developments in these fields. This series, as a consequence, provides textbooks and references for physicists and physics students in their studies of all branches of physics, related areas and technologies.

This series is divided into two sub-series of different levels, the first sub-series includes the textbooks of undergraduate

physics written by experienced teachers in Peking University in past decades. These textbooks were written concisely with deep insights and easier expressions, which adopt essences of physics textbook classics, explain fundamental concepts, laws and methods of physics in a systematic and rigorous way. In addition, these textbooks properly introduced the new approaches and the latest developments of physics for educational purposes. This sub-series is suitable for teaching of undergraduate physics for most universities and institutes in China. The second sub-series includes graduate textbook, references and academic writings. This sub-series focuses on the latest developments and accomplishments in the active subjects of relevant research with international interests and introductions to those of fast developing research fields. The topics of academic writings mainly cover all branches of physics, but it will be generalized to closely related areas.

We wish the publication of this series could provide an opportunity for leading physicists and physics professors in China to show their fruitful accomplishments to general audience and to give an impetus to teaching and research in physics.

Editorial board of

"The Series of Advanced Physics of Peking University"

March 1997

序

世纪之交的物理学

20世纪即将过去。物理学的革命，这场革命推动的整个自然科学和应用技术的伟大变革，以及这些变革对人类社会的影响，将作为这个世纪的一个重要标志而载入史册。这段令人神往的历史，给正处在世纪之交的我们以什么样的启示呢？

首先的启示是作为研究物质结构和运动的基本规律的物理学，总是生机勃勃、不断地开辟自己前进的道路的。1803年道尔顿提出了近代的原子论，认为世间万物都是由几十种不同种类的原子（那时只认识到三十来种）组成的。经过近一个世纪多方面的研究和争论，科学界接受了和发展了这个学说。到19世纪60年代，元素的数目增到六十多种，而且还认识到不同元素的性质是有内在联系的，门捷列夫的周期律描述了这种联系。19世纪末，物理学家们发现了电子、α粒子、放射性、X射线……发现原子是可以改变的，原子不是物质构成的最小单元。20世纪初卢瑟福建立了原子结构的“行星”模型。探讨原子结构模型和经典物理学之间的矛盾，导致了量子力学的诞生，产生了现代原子、分子物理、凝聚态物理、原子核物理……历史也许有某种类似性。在这个世纪之交，物理学又

正在进入一个新的层次。本世纪50年代，人们找到作为构成物质的基石的基本粒子有三十来种，也认识到它们之间的相互作用和相互转化。探索这些“基本”粒子的更深层次的构造的努力，近三十年来取得十分辉煌的成就。三代夸克和三代轻子的粒子模型、电弱统一理论和量子色动力学，这被称作粒子物理的标准模型的建立以及它在各方面的成功，正是标志着物理学正在进入物质世界的一个更深的层次，毫无疑问这将是物理学历史上一个具有划时代意义的大事。但是，大多数的物理学家都会同意，从本质上说，目前的标准模型还是一个唯象的模型。在欢呼它取得的多方面的胜利时，也要看到同时提出了一系列带本质性的问题。也许可以说，进入这个新层次将带来的最本质的新的物理，还没有来到我们中间。19世纪末的物理学家没能猜测到，进入比原子更深层次的探索，会在什么时候和在哪点上带来新的物理，20世纪末的人们也不能奢望会比前辈高明多少！

20世纪物理学的革命，表现出人类理性思维的伟大胜利。狭义相对论，特别是广义相对论，以它深邃的思考，严整的形式和美丽的表述，震撼着一代又一代的物理学工作者的心灵。但是，爱因斯坦也在他那无与伦比的思考导致的宇宙模型面前困惑了。感谢近四十多年来一大批物理学家和天文学家辛勤的努力和非凡的勇气，这个难以想象的革命性的关于宇宙的概念和图象建立起来了，并得到科学界多数人的认同。在大致一百五十多亿年前，宇宙从一个具有无限大的密度和具有无限大的时空曲率的点开始了。人们猜想，在宇宙膨胀，密度和温度降低中，

到 10^{-44}秒时，重力相互作用和其他相互作用分离开来；到 10^{-36}秒时，强相互作用和电弱相互作用分离；直到 10^{-10}秒时，弱相互作用才与电磁相互作用分离，世界变成了我们现在所处的有四种基本相互作用的世界。到 10^{-6}秒时，夸克开始结合成强子，也许应当说，只有从此之后的物理才是当代物理学家可以比较有把握来谈论的。直到 10^{12}秒（也就是三万多年）后，原子才开始出现。这样一个综合了亚核子尺度（小于 10^{-14}厘米）的物理和宇观尺度（大于 10^{24}厘米）的物理的宇宙演化模型的建立，可以说是人类认识史上一个最具有革命性的、划时代的伟大事件，当代人还难以全部理解它的意义。这个宇宙学的标准模型和近年来天体物理学家取得的辉煌的成就，在物理学的面前提出了十分严峻的具有本质的挑战。如何理解这样有限而无界的时空和它的奇点？什么是在这样演化中的物质和运动规律？为什么宇宙学中有那么多“巧合”？……总之，面对着如此壮观而又如此神奇的宇宙之迹，除了由衷的赞美和敬佩，人们不禁想起爱因斯坦的话：“自然界最不可理解的就是它竟然可以理解！”

本世纪物理学的发展给我们的又一个教益是：物质世界是有层次的，反映物质世界的物理学规律也是有层次的。每一层次的物理都植根于更深层次的物理学。但是，每个层次的物理都是在真实的意义上不可穷尽的。在大自然千姿百态的丰富性面前，那些断言某某学科将不会有什么发展的说法总是被事实所粉碎的。经典力学、经典电动力学并不因为量子力学、量子电动力学的发展而被排斥出物理学，近年来我们还不停地学习它们新的、有

深刻意义的进展。光学和凝聚态物理学半个世纪来的巨大的、令人应接不暇的发展提供了最能说服人的例子。也许人们常常由于赞颂它们在实际应用上的威力的同时，不够强调它们在物理学学科上的意义。但如果我们想到在当代粒子物理和宇宙学中最重要的观念，如相变、对称性破缺、拓扑性缺陷、红外发散等等，都首先来自凝聚态物理学，而当代凝聚态物理又都广泛地而且本质地使用量子场论的语言和技术时，我们就会确信物理学的丰富性、多样性和统一性，“只有一个物理学”！

在20世纪，物理学的基本概念和技术已被应用到所有的自然科学领域。物理学与其他自然科学学科之间的边缘领域，一定意义上是当代自然科学中最富于获得丰硕成果的机遇的领域。边缘领域的发展，又反过来丰富、加深和支持了物理学本身的发展。量子力学和现代物理实验技术的应用，大大推进了现代化学的发展。对分子结构、性能和反应机理的研究，又丰富和推动了现代物理的进步。而且，如果没有现代化学的支撑，现代物理学中好些分支学科都不能产生和发展。地球科学、生命科学与物理学的边缘领域的发展，也将会是类似的情景。特别令人感到兴奋的一个新事物是近二三十年复杂性科学的发展。数学、物理学，特别是物理学与化学、地球科学、生命科学、各种应用技术科学的边缘领域研究的发展，都使人们相信，在复杂性(多维度，多组元，非线性，非平衡和开放的)系统的结构、性能和演化中，有一些具有普遍性的运动规律和运动模式。人们自然回想到，开始于上一世纪中叶的研究能量守恒和转化的热力学和分子运动论的发

展，本世纪统计物理和涨落理论的发展。有理由相信一门有重要的基础科学意义的学科，复杂性物理正在形成。它现在已经显出可能对物理学中一些最基础的问题，如必然性和随机性，无序化的倾向和有序结构的生成，不同层次的结构的自相似性等，作出有深刻物理意义的回答。也许，历史会表明，这也是人类认识史上又一个划时代的事物，同时，无疑地会对化学、地球科学、生命科学、认知科学和各种应用技术发生巨大的影响。

物理学作为一门最基础的自然科学，它的发展动力是深深地植根于人类对真理的非功利的追求。但是，历史的发展将越来越有力地证明，正是这种非功利的追求给人类带来最大的收益。本世纪发生的主要源于物理学的进展的技术革命，就是最有说服力的例子。当代技术进步的主要推动力来自纯学科性的基础研究。研究室和实验室中纯学科性的研究转变为重要的应用技术，实际生产和社会发展中遇到的问题转化为有基础学科意义的研究课题，两者关系愈来愈密切，周期愈来愈短。与之相应，在现代，杰出的基础科学研究人材和优秀的应用技术开发人材在科学素质上的要求变得更加一致了。在世纪之交，无论是制造业还是服务业，也无论是材料、信息、能源、交通、环境等技术部门，都在呼唤着新的技术变革。而认真考察就会发现，多数这些变革都主要基于物理学近年的进展。21 世纪物理学毫无疑问仍是技术进步的主要源泉。

物理学的发展从来就对人类社会思想、文化发生巨大影响。20 世纪的物理学革命就更是这样。人类社会进步的一个主要动力便是科学精神，现代科学精神的典范和

集中的反映就是现代物理学。我国是一个文明古国，在历史上曾经对人类的文化和科学发展做出过光辉的贡献。但是，我国接受近代科学的时间还很短，现代科学的精神实质和思维方式扎根我国还要做艰苦的努力。有些人跟着西方一些比较浅薄的哲学流派的后面，宣扬一些贬低和反对现代科学精神的言论，甚至把当代社会中由于社会矛盾而造成的后果，都归罪到现代科学精神上。这当然是完全错误的。以现代物理学为代表的科学精神，是人类进步的一面旗帜，它将高高飘扬在未来的岁月中。

当我们站在新世纪的门槛上，回顾 20 世纪物理学的辉煌时，会更加确信，在 21 世纪物理学将会同样辉煌。那些有幸进入物理学工作者的行列的年青朋友，历史将会证明，你们的选择是完全正确的。

中国科学院院士 甘子钊

1997 年 4 月

目　录

引言 ………………………………………………………… (1)
第一章　半导体能带结构 ……………………………………… (5)
1.1　键轨道理论和紧束缚方法 ……………………………… (5)
1.2　赝势方法 ……………………………………………… (13)
1.2.1　赝势概念的提出 …………………………………… (13)
1.2.2　经验赝势 …………………………………………… (15)
1.2.3　自洽赝势和第一性原理赝势方法 ………………… (20)
1.3　能带理论的应用 ……………………………………… (23)
1.3.1　电子态密度 ………………………………………… (23)
1.3.2　介电函数 …………………………………………… (24)
1.3.3　电子密度的空间分布 ……………………………… (26)
1.3.4　形变势和结构相变 ………………………………… (27)
第二章　有效质量理论 ……………………………………… (33)
2.1　$k \cdot p$ 微扰方法计算带边的能带结构 ………………… (33)
2.2　回旋共振 ……………………………………………… (39)
2.3　无磁场的有效质量理论 ……………………………… (43)
2.4　浅施主态 ……………………………………………… (48)
2.5　浅受主态 ……………………………………………… (53)
2.6　磁场下的有效质量方程 ……………………………… (55)
第三章　半导体的晶格振动 ………………………………… (65)
3.1　晶格振动的一般理论 ………………………………… (65)
3.2　共价晶体的力模型 …………………………………… (67)
3.3　壳模型和键电荷模型 ………………………………… (72)
3.4　光学振动模和电场相互作用的唯象理论 …………… (77)
第四章　半导体中电子散射理论 …………………………… (83)

4.1 载流子的散射 …………………………………………… (83)
4.2 电子与电离杂质的散射作用………………………………… (85)
4.3 电子与声子的相互作用 …………………………………… (87)
4.4 多声子跃迁和无辐射跃迁过程 ………………………… (93)
第五章 半导体中的深能级……………………………………… (102)
5.1 半导体中的杂质和缺陷 …………………………………… (102)
5.2 研究深杂质能级的集团模型方法 ……………………… (106)
5.3 格林函数方法 ……………………………………………… (115)
5.4 Jahn-Teller 效应 ………………………………………… (121)
5.5 过渡金属杂质态 …………………………………………… (127)
第六章 合金和非晶态半导体………………………………… (137)
6.1 半导体合金 ………………………………………………… (137)
6.2 非晶态半导体 ……………………………………………… (144)
第七章 半导体的线性光学性质……………………………… (157)
7.1 半导体的带间跃迁 ………………………………………… (157)
7.2 激子效应 …………………………………………………… (162)
7.3 半导体的发光性质 ………………………………………… (168)
7.3.1 电子和空穴的直接复合辐射 e-h ……………………… (169)
7.3.2 杂质态和束缚激子的复合辐射 ……………………… (171)
7.4 半导体的拉曼散射 ………………………………………… (177)
第八章 半导体的非线性光学性质…………………………… (189)
8.1 研究动力 …………………………………………………… (189)
8.2 二能级系统在外场下的动力学性质 …………………… (191)
8.3 半导体中的非线性光学现象 …………………………… (201)
8.3.1 稳态过程 ………………………………………………… (201)
8.3.2 瞬态过程 ………………………………………………… (205)
8.4 与半导体非线性光学性质相联系的弛豫过程 ………… (209)
第九章 半导体的输运性质…………………………………… (218)
9.1 线性输运现象 ……………………………………………… (219)

9.2　微带输运和强场输运 …………………………………… (226)
9.3　介观系统的量子输运 …………………………………… (236)
9.4　量子波导理论 …………………………………… (246)
第十章　半导体微结构 …………………………………… (260)
10.1　发展历史和展望 …………………………………… (260)
10.2　自组织生长量子线和量子点 …………………………… (263)
10.3　半导体团簇 …………………………………… (268)
10.4　单电子效应和单电子晶体管 …………………………… (274)
10.5　半导体微腔和光子晶体 …………………………… (278)
10.6　计算半导体微结构电子态的一些理论方法 ………… (283)
部分符号表 …………………………………… (288)

引　言

1948 年巴丁(Bardeen),布拉顿(Brattain)和肖克莱(Shockley)发明了晶体管,带来了现代电子学的革命,同时也促进了半导体物理研究的蓬勃发展. 从那以后的几十年间,无论在半导体物理研究方面,还是半导体器件应用方面都有了飞速的发展,半导体微电子技术和半导体光电子技术已经成为现代社会的重要技术基础,对今后人类文明的发展将产生深远的影响.

1954 年,半导体有效质量理论的提出[1,2]是半导体理论的一个重大发展,它定量地描述了半导体导带和价带边附近细致的能带结构,给出了研究半导体中浅杂质(施主和受主)能级、激子能级、磁能级等的理论方法,促进了当时的回旋共振、磁光吸收、自由载流子吸收、激子光谱等实验研究.

1958 年集成电路问世.

1959 年赝势概念的提出[3],使得固体能带的计算大为简化. 利用价电子态与原子核心态正交的性质,用一个赝势代替真实的原子势,得到了一个固体中价电子态满足的方程. 用赝势方法得到了几乎所有半导体的比较精确的能带结构.

1962 年半导体激光器发明,1970 年半导体激光器室温连续工作得到实现.

1968 年硅 MOS 器件发明及大规模集成电路实现产业化大生产.

1970 年超高真空表面能谱分析技术相继出现,开始了对半导体表面、界面物理的研究,其中包括:硅表面的 7×7 表面再构问题,金属与Ⅲ-Ⅴ族化合物界面肖特基势垒形成起因,CoSi/硅和金属/硅界面性质,费米能级钉扎等问题. 特别是 1982 年 G. Binng

等发明的扫描隧道显微镜(STM)技术,不仅能对物质表面原子的几何排列和表面形貌进行直接观察,而且还可以获得表面价键、能隙等电子结构信息.

70年代初期,江崎和朱兆祥[4]基于试图人为地控制半导体中电子的势分布和波函数的设想,首次提出了半导体超晶格的新概念.与此同时,分子束外延技术也在美国贝尔实验室和IBM公司开发成功.新思想和新技术的巧妙结合,制成了第一个晶格匹配组分型的 $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ 超晶格[5],标志着半导体材料的发展开始进入人工设计的新时代.1978年Dingle等人[6]对异质结中二维电子气沿平行于界面的输运进行了研究,发现了电子迁移率增强现象.在以后几年中,由于工艺的改进,将二维电子气的迁移率提高了近三个数量级,导致了高电子迁移率晶体管(HEMT)的出现和为量子霍尔效应的发现创造了条件.1980年德国的Von Klitzing[7]发现了整数量子霍尔效应,1982年崔崎等人[8]又在电子迁移率极高的 $Al_xGa_{1-x}/GaAs$ 异质结中发现了分数量子霍尔效应,这是半导体物理的重大发现,两个发现都获得了诺贝尔物理奖.由于超晶格,量子阱对电子运动的限制效应,1984年Miller等人[9]观察到量子阱中激子吸收峰能量随电场强度变化发生红移的量子限制斯塔克效应,以及由激子吸收系数或折射率变化引起的激子光学非线性效应,为设计新一代光双稳器件提供了重要的依据.

1990年英国的Canham[10]首次在室温下观测到多孔硅的可见光光致发光,使人们看到全硅光电子集成技术的新曙光.纳米微粒、纳米固体与纳米薄膜材料开辟了材料研究的新领域.这类包含有大量表面或界面原子的新型功能材料具有许多独特的物理、化学和力学性能,被誉为21世纪最有前途的材料.

近年来,各国科学家将选择生成超薄层外延技术与精细束加工技术紧密结合起来,研制量子线与量子点及其光电器件,预期能发现一些新的物理现象和得到更好的器件性能.在器件长度小于

电子平均自由程的所谓介观系统中，电子输运不再遵循通常的欧姆定律，电子运动完全由它的波动性质决定. 人们发现了电子输运的 Aharonov-Bohm 振荡，电子波的相干振荡以及量子点的库仑阻塞现象等. 以上这些新材料，新物理现象的发现产生了新的器件设计思想，促进了新一代半导体器件的发展.

从以上讨论可以看到半导体物理的发展和半导体微电子技术、光电子技术的发展是密切相关，互相促进的. 本书主要结合近几十年来半导体物理的发展，介绍有关的和必须的基础知识. 本书作者和朱邦芬研究员曾经写过一本《半导体超晶格物理》，在那本书里，已经介绍了许多半导体超晶格物理的概念和最新发展，本书不再重复. 半导体表面和界面是半导体物理的一个重要方面，由于《北京大学物理学丛书》中另有许振嘉教授的一本关于这方面内容的专著《近代半导体材料的表面科学基础》，本书也不再涉及. 本书的名字原来打算叫"半导体物理学"，但是这样的书名在国际和国内都太多了. 考虑到本书的内容是作者在近年内做研究工作时感到所需要的一些基础知识，目前科学技术发展是如此迅速，知识不断地更新，本书的内容只能满足当前一段时间内的需要. 因此本书的名字改叫"Current Semiconductor Physics"，表示有当代的、流行的意思，而不是永久的，中文名字则叫"现代半导体物理".

参考文献

[1] Kittel C, Mitchell A H. *Phys. Rev.*, 1954, **96**: 1488

[2] Luttinger J M, Kohn W. *Phys. Rev.*, 1954, **97**: 869

[3] Phillips J C, Kleinman L. *Phys. Rev.*, 1959, **116**: 287

[4] Esaki L, Zhu R. *IBM Res. Dev.*, 1970, **14**: 61

[5] Cho A Y. *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **19**: 467

[6] Dingle R, Stormer H L, Gossard A C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**: 665

[7] von Klitzing K, Dorda G, Pepper M. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**: 494

[8] Tsui D C, Stormer H L, Gossard A C. *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **48**: 1562

[9] Miller D A b, Chemla D S, Damen T C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **45**: 13

[10] Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1046

第一章　半导体能带结构

1.1　键轨道理论和紧束缚方法

Ⅳ族半导体，如锗、硅等是共价晶体，Ⅲ－Ⅴ族半导体基本上是共价晶体，但因为组成晶体的两类原子荷电性不同，因而具有部分离子性.而Ⅱ－Ⅵ族半导体则离子性更强一些.共价键与金属键、离子键不同，金属键的电子比较均匀地分布在固体中，离子键的电子则集中在离子上，而共价键的电子则比较集中地分布在两个原子之间的连线上.根据这一概念，提出了键轨道理论，它比较适合描写具有共价键的半导体的能带结构.

先考虑一个一维链固体，链上每个原子有1个s电子态和1个p电子态，它们的波函数空间分布如图1.1(a)所示.在固体中，两相邻原子之间的距离较近，因此相邻原子的电子态之间会有相互作用.根据键轨道理论，将s态和p态的轨道波函数重新线性组合成

$$
\begin{cases}
\phi_1 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle + |p\rangle), \\
\phi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |p\rangle).
\end{cases}
\tag{1.1.1}
$$

它们的波函数分布如图1.1(b)所示.ϕ_1主要集中在原子的右边，ϕ_2主要集中在原子的左边.也就是ϕ_1，ϕ_2都有了方向性，各自指向相邻的原子，我们称ϕ_1，ϕ_2态为杂化键.

键轨道理论认为，当原子形成半导体晶体时，只有相邻原子两两相对杂化键之间的相互作用为最大，由此构成了共价晶体.如果用ϕ_{n1}，ϕ_{n2}分别代表第n个原子的两个杂化键，则有



图 1.1 (a)原子波函数；(b)杂化键波函数

$$\begin{cases} \langle \phi_{n1} | H | \phi_{n1} \rangle = \langle \phi_{n2} | H | \phi_{n2} \rangle = E_0, \\ \langle \phi_{n1} | H | \phi_{n+1,2} \rangle = - V_2, \\ \langle \phi_{n1} | H | \phi_{n2} \rangle = V_1, \end{cases} \tag{1.1.2}$$

其中 E_0 是键轨道自身的能量，V_2 是相对杂化键之间的相互作用能. V_1 是同一原子两杂化键之间的相互作用能，$|V_1| < |V_2|$. 键轨道之间的其他相互作用(例如次近邻键)很小，我们暂时先忽略. 由紧束缚理论，固体的波函数为各原子键轨道的线性组合，

$$\begin{cases} \psi_1 = \dfrac{1}{\sqrt{N}} \sum\limits_n \phi_{n1} e^{ikR_n}, \\ \psi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{N}} \sum\limits_n \phi_{n2} e^{ikR_n}, \end{cases} \tag{1.1.3}$$

其中 k 是波矢，$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$. $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ 是一维晶体的布里渊区，a 是晶格常数，也就是相邻原子间的距离. 将波函数(1.1.3)式代入薛定谔方程，就得到久期方程

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & V_1 - V_2 e^{ika} \\ V_1 - V_2 e^{-ika} & E_0 - E \end{vmatrix} = 0. \tag{1.1.4}$$

解这方程就能得到本征能量

$$E = E_0 \pm \sqrt{V_1^2 + V_2^2 - 2V_1 V_2 \cos ka}. \tag{1.1.5}$$

由(1.1.5)式得到的能带如图 1.2(a)所示，在布里渊区内有上下两个能带，分别对应于导带和价带，中间是能隙. 能带的形成过程如图 1.2(b)所示. 当原子分离很远时，每个杂化键的能量是 E_0. 当原子逐渐靠近时，相对杂化键的相互作用 V_2 形成了上、下两个带. 再由相互作用 V_1 使每个带有能量色散，有一定宽度 $2V_1$.

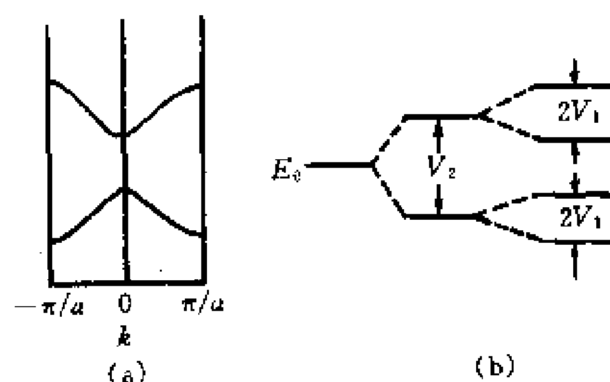


图 1.2 (a)一维晶体的能带；(b)能带的形成过程

可以证明，在 $k=0$ 导带底和价带顶的波函数分别为

$$\begin{cases} \Psi_c = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2), \\ \Psi_v = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2). \end{cases} \tag{1.1.6}$$

所以通常称价带的波函数由成键态组成，两个键轨道布洛赫函数(1.1.3)相加；而导带波函数由反键态组成，两个键轨道布洛赫函数相减.

以上是键轨道理论的一些基本概念，将它们推广到实际半导体晶体(三维晶体)是直接的. 大多数半导体是金刚石或闪锌矿结构，每个原子与周围最近邻四个原子组成正四面体. 为一般起见，考虑闪锌矿结构，也就是由 A，B 两种原子组成的晶体. 每个原子的价电子有 1 个 s 态和 3 个 p 态. 由 A 原子的轨道波函数组成它的杂化波函数

$$\begin{cases} \phi_1 = \dfrac{1}{2}(|\mathrm{s}\rangle + |\mathrm{p}_x\rangle + |\mathrm{p}_y\rangle + |\mathrm{p}_z\rangle), \\ \phi_2 = \dfrac{1}{2}(|\mathrm{s}\rangle - |\mathrm{p}_x\rangle - |\mathrm{p}_y\rangle + |\mathrm{p}_z\rangle), \\ \phi_3 = \dfrac{1}{2}(|\mathrm{s}\rangle - |\mathrm{p}_x\rangle + |\mathrm{p}_y\rangle - |\mathrm{p}_z\rangle), \\ \phi_4 = \dfrac{1}{2}(|\mathrm{s}\rangle + |\mathrm{p}_x\rangle - |\mathrm{p}_y\rangle - |\mathrm{p}_z\rangle). \end{cases} \tag{1.1.7}$$

它们也有方向性，分别指向$[111]$$[\bar{1}\bar{1}1]$$[\bar{1}1\bar{1}]$和$[1\bar{1}1]$各相邻 B 原子的方向. B 原子的杂化波函数则分别指向$[\bar{1}\bar{1}1]$$[11\bar{1}]$$[111]$和$[\bar{1}11]$各相邻 A 原子的方向，因此它们的 p 态函数的符号与(1.1.7)式中的相反.

为了计算实际半导体的能带，首先必须确定各杂化键（包括同一原子和相邻原子，以至次近邻原子杂化键）间的相互作用矩阵元. 从单纯计算能带的角度，用杂化轨道(1.1.7)式或者原子轨道$|s\rangle$，$|p_x\rangle$，$|p_y\rangle$，$|p_z\rangle$作为基函数是完全等价的. 它们之间由一个幺正变换可以互相变换. 但是在某些情况下，如计算半导体原子团簇或半导体中深杂质能级所用的集团模型等，用杂化轨道，或杂化轨道组成的键轨道（成键轨道或反键轨道）作为基函数是比较方便的. 因为首先它们具有方向性，直观，容易根据空间对称性将它们组成不可约表示的基函数. 其次在团簇或集团边界的悬键容易进行饱和处理.

杂化轨道或原子轨道间的相互作用矩阵元一般不是由第一原理计算得到的，而是通过与其他方法（如赝势方法）计算所得到较精确的能带相比较而确定的，因此是经验的. 即使是同一种半导体，不同作者得到的相互作用参数可以是完全不同的. 对此 Harrison 有这样的观点[1]："这些参数没有一个最好的选择，因为必须在简单性（通用性）和得到能带的精确性之间作出交易. 如果对每一种材料的每一种性质采用不同的矩阵元值，就能把这种性质的精确值调整得很好. 但是我们将采用几乎是相反的极端，只引进四个参数，所有系统的 s 和 p 态之间的相互作用矩阵元都可以计算. "Harrison 的做法适用于研究各种材料性质之间的定性比较，它们随着原子量变化的化学趋势等.

下面简单介绍一下 Harrison 的方法. 他首先引入四个量纲一的原子轨道间的相互作用矩阵元，见表 1.1.

表 1.1 确定原子轨道矩阵元的量纲一的系数

系数	$\eta_{ss\sigma}$	$\eta_{sp\sigma}$	$\eta_{pp\sigma}$	$\eta_{pp\pi}$
数值	−1.40	1.84	3.24	−0.81

相邻原子间的原子轨道矩阵元为

$$V_{ll'm}=\eta_{ll'm}\frac{\hbar^2}{m_0d^2}, \tag{1.1.8}$$

其中 $ll'm$ 标著量子态，m_0 是自由电子质量，d 是原子间距离. 关于同一原子上原子轨道能量列于表 1.2.

表 1.2 原子轨道能量（单位：eV）

2s，2p	Li	Be	B	C	N	O	F
$-\epsilon_s$	5.48	8.17	12.54	17.52	23.04	29.14	35.80
$-\epsilon_p$		4.14	6.64	8.97	11.47	14.13	16.99
3s，3p	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
$-\epsilon_s$	5.13	6.86	10.11	13.55	17.10	20.80	24.63
$-\epsilon_p$		2.99	4.86	6.52	8.33	10.27	12.31
4s，4p	K	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
$-\epsilon_s$	4.19	8.40	11.37	14.38	17.33	20.32	23.35
$-\epsilon_p$		3.38	4.90	6.36	7.91	9.53	11.20
5s，5p	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
$-\epsilon_s$	6.41	7.70	10.12	12.50	14.80	17.11	19.42
$-\epsilon_p$	2.05	3.38	4.69	5.94	7.24	8.59	9.97

利用表 1.1 和表 1.2 可以得到任意一个半导体材料的原子轨道相互作用矩阵元. Slater 和 Koster[2]在二心近似的基础上，得出不同原子的轨道矩阵元可以表示为

$$\begin{cases} H_{ss'}=V_{ss\sigma}, \\ H_{sx'}=lV_{sp\sigma}, \\ H_{xx'}=l^2V_{pp\sigma}+(1-l^2)V_{pp\pi}, \\ H_{xy'}=lmV_{pp\sigma}-lmV_{pp\pi}. \end{cases} \tag{1.1.9}$$

其中 $V_{ss\sigma}$,$V_{sp\sigma}$,…就是(1.1.8)式中定义的矩阵元,$V_{ss\sigma}$代表一个原子的 s 态和近邻原子的 s′态轨道波函数之间的矩阵元,余此类推.l,m,n 是两原子连线的方向余弦.

由于杂化轨道(1.1.7)式是原子轨道的线性组合,已知了原子轨道的矩阵元,杂化轨道的矩阵元可直接求得.由于杂化轨道的方向性,可以得出杂化键矩阵元之间的一系列关系.将相邻原子 A 和 B 的杂化键分别表示为 1,2,3,4 和 5,6,7,8,如图 1.3 所示.由空间的对称性可以它们之间的矩阵元有下列的关系:

$$\begin{cases} V_2 = \langle 1|H|5\rangle, \\ V_3 = \langle 1|H|6\rangle = \langle 1|H|7\rangle = \langle 1|H|8\rangle, \\ V_4 = \langle 2|H|5\rangle = \langle 3|H|5\rangle = \langle 4|H|5\rangle, \\ V_5 = \langle 2|H|6\rangle = \langle 3|H|7\rangle = \langle 4|H|8\rangle, \\ V_6 = \langle 2|H|7\rangle = \langle 2|H|8\rangle = \langle 3|H|6\rangle = \cdots. \end{cases} \tag{1.1.10}$$

因此只有五个独立参量.其中以两个相对杂化键之间的矩阵元 V_2 为最大.利用以上各式可求得

$$V_2 = \frac{1}{4}[V_{ss\sigma} - 2\sqrt{3}V_{sp\sigma} - 3V_{pp\sigma}] = -4.37\frac{\hbar^2}{m_0 d^2}. \tag{1.1.11}$$

其他的矩阵元可类似地求得.

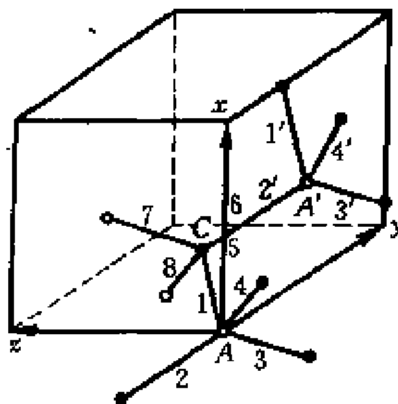


图 1.3　相邻原子 A 和 B 的杂化键

已知了原子轨道间的矩阵元或杂化键间的矩阵元就可以计算能带. 按照布洛赫原理，组成晶体的紧束缚波函数

$$\psi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{nj}} \phi_{ij}(\boldsymbol{R}_{nj}), \tag{1.1.12}$$

其中

$$\boldsymbol{R}_{nj} = \boldsymbol{R}_n + \tau_j, \tag{1.1.13}$$

$\boldsymbol{R}_n$ 是第 n 个元胞的坐标，τ_j是第 j 类原子在元胞中的位置坐标. $\phi_{ij}(\boldsymbol{R}_{nj})$是位于 $\boldsymbol{R}_{nj}$上的第 j 类原子的第 i 类原子轨道或杂化轨道. 将波函数(1.1.12)式代入薛定谔方程，得到久期方程

$$|H_{ij,i'j'}(\boldsymbol{k}) - E\delta_{ii'}\delta_{jj'}| = 0. \tag{1.1.14}$$

其中 $H_{ij,i'j'}(\boldsymbol{k})$是哈密顿量矩阵元. 由波函数(1.1.12)式可求得

$$H_{ij,i'j'}(\boldsymbol{k}) = \sum_{n'} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_{n'j'} - \boldsymbol{R}_{nj})} \langle \phi_{ij}(\boldsymbol{R}_{nj}) | H | \phi_{i'j'}(\boldsymbol{R}_{n'j'}) \rangle, \tag{1.1.15}$$

注意其中的 $\boldsymbol{R}_{nj}$是任意的，可以取为坐标原点. 在求和号中求相邻原子的轨道对矩阵元的贡献. 由久期方程(1.1.14)可见，它应该是 8×8 维的. 因为每个元胞有两个原子，每个原子有四个轨道，一共有 8 个基函数. 在一般情况下是不能得到解析结果的，只能数值求解. 但是在布里渊区的某些特殊点，例如 Γ, X, L 点，利用群论方法可以将久期方程简化为低维的，得到解析结果. 利用这方法可以由其他方法求得的在布里渊区特殊点上的能带精确值，反推定出轨道矩阵元.

在实际应用中，很少用紧束缚方法去计算半导体能带. 现在用紧束缚方法或键轨道方法主要计算由于平移对称性破坏而形成的局域电子态，如表面电子态、深杂质、缺陷电子态以及半导体量子阱、量子线、量子点的电子态等. 方法是大元胞法或集团法，将在下面的有关章节中介绍. 用紧束缚方法计算的局域电子态波函数是各原子轨道的线性组合，因此直接反映了这些态的电子空间分布情况，在物理上很直观.

紧束缚方法的一个主要的缺点是，它虽然能求得很好的价带结构，但是它总不能求得与实验符合很好的导带结构. 其根源是"紧束缚"近似，而导带态更接近于自由电子近似，用紧束缚基函数很难得到正确的导带态. 为此人们想出了许多补救办法. 如：除了 s, p_x, p_y, p_z 轨道外，还人为地增加一个激发 s^* 轨道[3]，或者增加几个 d 轨道. 除了考虑最近邻原子的相互作用外，还考虑次近邻，以至第三近邻原子间的相互作用. 除了二心近似的相互作用矩阵元外，还引入一些非二心近似的矩阵元.

紧束缚矩阵元参数通常是由拟合能带经验确定的，即使对同一种材料，不同作者采用不同近似拟合出来的参数可以相差很大. 因此就产生了这样的问题，紧束缚矩阵元参数有没有物理意义？现在又回到 Harrison 的理论[1]. Harrison 给出的最近邻原子间轨道矩阵元的普适关系(1.1.8)式和表 1.1 是由近自由电子能带推算出来，并根据拟合 Si，Ge 能带修正后得到的. 自身原子轨道的能量，表 1.2 是由 Herman，Skillman 自洽原子计算得到的原子能项值. 由表 1.1，1.2 和(1.1.8)式得到的几种半导体的紧束缚矩阵元参数列于表 1.3，为了比较还列出了拟合能带得到的参数值.

表 1.3　由 Harrison 理论得到的紧束缚参量（单位：eV）

（第二行的值是拟合能带得到的，一格内两个数分别对应于非金属和金属性原子）

矩阵元	C	Si	Ge	GaAs	ZnSe
$-V_{ss\sigma}$	4.50	1.93	1.79	1.79	1.79
	5.55	2.03	1.70	1.70	1.54
$V_{sp\sigma}$	5.91	2.54	2.36	2.36	2.36
	5.91	2.55	2.30	2.4，1.9	2.6，1.4
$V_{pp\sigma}$	10.41	4.47	4.15	4.15	4.15
	7.78	4.55	4.07	3.44	3.20
$-V_{pp\pi}$	2.60	1.12	1.04	1.04	1.04
	2.50	1.09	1.05	0.89	0.92
$(\varepsilon_p-\varepsilon_s)/4$	2.14	1.76	2.01	1.62，2.36	1.26，2.70
	1.70	1.80	2.10	1.61，2.41	1.47，3.10
$(\varepsilon_p^1-\varepsilon_s^2)/2$	0	0	0	1.50	3.08
	0	0	0	0.96	3.29

由表可见，两者大致是相近的. *Harrison* 理论反映了半导体能带结构的一些共性，但它不能很好描述每一种半导体的个性. 特别是对三种晶格常数相等的半导体 *Ge*，*GaAs*，*ZnSe*，它给出了相同的 $V_{\text{II'm}}$，这当然不符合实际.

1.2 赝势方法

1.2.1 赝势概念的提出

在赝势概念提出以前，人们都用正交平面波法计算晶体的能带. 由于晶体具有平移对称性，因此可以将晶体波函数用平面波展开，

$$\psi_k(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_i C_i e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_i)\cdot\boldsymbol{r}}, \qquad (1.2.1)$$

其中 V 是晶体体积，并且倒格矢量

$$\boldsymbol{G}_i = 2\pi(m_1\boldsymbol{b}_1 + m_2\boldsymbol{b}_2 + m_3\boldsymbol{b}_3), \qquad (1.2.2)$$

$\boldsymbol{b}_1,\boldsymbol{b}_2,\boldsymbol{b}_3$ 是倒格矢基矢. 因此波函数(1.2.1)具有空间对称性，也就是沿元胞三基矢方向平移是不变的. 将波函数(1.2.1)代入薛定谔方程，就得到确定能量本征值和本征波函数的久期方程

$$\begin{cases} |H_{ij} - E\delta_{ij}| = 0, \\ H_{ij} = \langle W_i|H|W_j\rangle, \end{cases} \qquad (1.2.3)$$

其中 W_i 是波函数(1.2.1)中某一个平面波分量. 实际上直接用平面波展开方法计算晶体能带是不可能的，因为组成晶体的原子除了外层价电子外，还有许多内壳层电子态. 这些态称为核心态(core states)，具有空间很局域的电子轨道，相邻原子的核心态重叠很小. 由于核心态的波函数在空间是很局域的，需要非常多的平面波才能正确地给出核心态的波函数.

由于晶体中核心态之间的相互作用可以忽略，因此认为在晶体中的核心态与孤立原子中的核心态是一样的. Herring[4]由此提出了正交平面波法(OPW). 由于晶体中较高能量的电子态(包括

导带和价带)必须与低能量的核心态正交，因此用一个与核心态正交的平面波来代替原来的波函数(1.2.1)，

$$\chi_i(\boldsymbol{r}) = W_i(\boldsymbol{r}) - \sum_c \langle \phi_c | W_i \rangle \phi_c. \tag{1.2.4}$$

其中 ϕ_c 是核心态. 将(1.2.4)式代入薛定谔方程，得到类似于(1.2.3)式的久期方程，只是其中的哈密顿矩阵元的基函数由 W_i，W_j 换成了 χ_i，χ_j. 解这个久期方程，得到的最低能量的态是价带的态，因为波函数(1.2.4)已经自动地与核心态正交了. 一般用几百个正交平面波就能得到收敛的结果. 用这种方法已经计算了许多晶体的能带.

在这基础上，Phillips 等人[5]提出了赝势的概念. 假定价电子波函数为

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \varphi(\boldsymbol{r}) - \sum_c \langle \phi_c | \varphi \rangle \phi_c(\boldsymbol{r}). \tag{1.2.5}$$

将(1.2.5)式代入薛定谔方程，可以得到一个 $\varphi(\boldsymbol{r})$ 满足的方程

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} + V(\boldsymbol{r}) + \sum_c (E - E_c) | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \right] \varphi(\boldsymbol{r}) = E\varphi(\boldsymbol{r}), \tag{1.2.6}$$

其中 $|\phi_c\rangle\langle\phi_c|$ 是狄拉克的并矢符号，代表一个算符. 因此 $\varphi(\boldsymbol{r})$ 具有与真实波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 相同的本征能量，而晶体势被下列势所代替，

$$V_p(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}) + \sum_c (E - E_c) | \phi_c \rangle \langle \phi_c |. \tag{1.2.7}$$

V_p 称为晶体赝势(pseudopotential). 这样做表面上看好像仅仅是一个数学变换，但实质上将使能带计算大为简化，甚至比正交平面波法还简单得多. 首先考虑赝波函数 $\varphi(\boldsymbol{r})$，如果真实波函数用正交平面波展开，

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_i a_i \chi_i = \sum_i a_i \left[W_i - \sum_c \langle \phi_c | W_i \rangle \phi_c \right], \tag{1.2.8}$$

则可以证明，$\varphi(\boldsymbol{r})$ 是系数 a_i 相同的平面波展开，

$$\varphi(\boldsymbol{r}) = \sum_i a_i W_i. \tag{1.2.9}$$

由于平面波的展开项数不多，因此 $\varphi(\boldsymbol{r})$ 在空间是一个变化平缓的函数. 它在核心区以外与真实波函数相同，在核心区以内，它将真实波函数的强烈振荡平滑掉了.

在赝势理论发展的初期，还有人从(1.2.7)式出发研究赝势的具体形式. 但后来发现，赝势不是惟一的，而且它的细节对能带结构的影响不大，因此后来发展了经验赝势、模型离子赝势等方法.

1.2.2 经验赝势

Phillips 等[5]已经证明，赝势在核心区域对价电子有排斥作用，将价电子排斥在核心区域之外. 这个排斥势几乎抵消了在核心区内很强的离子吸引势，最后形成一个弱的吸引赝势，这称为 Phillips 抵消原理. 图 1.4 是 Mo 离子的真实势(虚线)和赝势(实线)[6]，由图可见，在核心区以内赝势是弱的吸引势，并且对不同角动量的波函数是不同的(非局域的). 在核心区域以外，赝势与真实势相同.

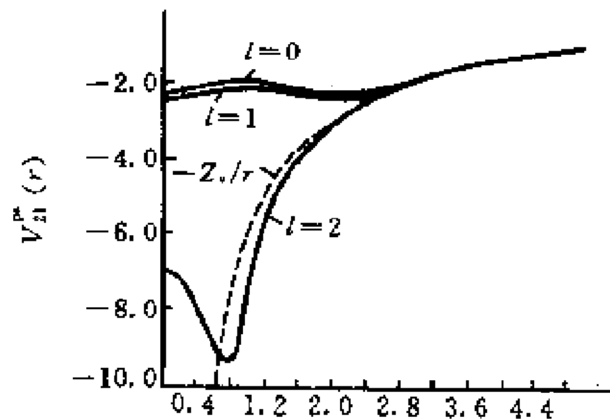


图 1.4 Mo 离子的真实势(虚线)和赝势(实线)

设晶体赝势是由组成晶体的所有原子的赝势叠加而成. 用 $v_i(\boldsymbol{r})$ 代表第 i 种原子的赝势，则晶体赝势

$$V_{\mathrm{p}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{n,i} v_i(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{ni}), \qquad (1.2.10)$$

其中

$$\boldsymbol{R}_{ni} = \boldsymbol{R}_n + \tau_i, \qquad (1.2.11)$$

$\boldsymbol{R}_n = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$ 是元胞基矢的平移矢量，τ_i 是第 i 类原子在元胞中的位置矢量. 由于 $V_p(\boldsymbol{r})$是沿元胞基矢三个方向的周期函数，它可以作傅里叶展开

$$V_p(\boldsymbol{r}) = \sum_G V_p(\boldsymbol{G}) e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}, \qquad (1.2.12)$$

$\boldsymbol{G}$ 是倒格矢量(1.2.2)式. 可以证明，展开系数

$$V_p(\boldsymbol{G}) = \frac{1}{V}\int V_p(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} = \frac{1}{N}\sum_i e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\tau_i} v_i(\boldsymbol{G}), \qquad (1.2.13)$$

其中 V 是晶体体积，N 是一个元胞中原子的个数，

$$v_i(\boldsymbol{G}) = \frac{1}{\Omega_a}\int v_i(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r}, \qquad (1.2.14)$$

Ω_a 是一个原子占有的体积. $v_i(\boldsymbol{G})$称为原子赝势的形状因子，(1.2.13)式中的 $e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\tau_i}$称为原子赝势结构因子，因为它与原子在晶体中的位置有关. 因此晶体赝势的傅氏展开是由原子赝势的形状因子和结构因子两部分组成.

由(1.2.14)式可见，如果原子赝势 $v_i(\boldsymbol{r})$是球对称的，只是坐标绝对值 r 的函数，则它的形状因子也是球对称的，

$$v_i(G) = \frac{4\pi}{\Omega_a G}\int r v_i(r) \sin Gr \, dr. \qquad (1.2.15)$$

实际上大部分赝势计算都是假定这种情形.

对闪锌矿结构的半导体，取坐标原点在元胞中两个原子连线的中点，则

$$\tau_1 = -\frac{a}{8}(1,1,1) = -\tau, \quad \tau_2 = \frac{a}{8}(1,1,1) = \tau, \qquad (1.2.16)$$

$$\begin{aligned} V_p(\boldsymbol{G}) &= \frac{1}{2}\left[e^{i\boldsymbol{G}\cdot\tau} v_1(G) + e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\tau} v_2(G)\right] \\ &= v_s(G)\cos(\boldsymbol{G}\cdot\tau) + i v_a(G)\sin(\boldsymbol{G}\cdot\tau), \end{aligned} \qquad (1.2.17)$$

其中

$$v_s(G)=\frac{1}{2}[v_1(G)+v_2(G)],\quad v_a(G)=\frac{1}{2}[v_1(G)-v_2(G)].$$

(1.2.18)

v_s 和 v_a 分别称为对称和反对称赝势形状因子. 对金刚石结构的半导体,$v_1(G)=v_2(G)$,对称赝势形状因子就是原子赝势形状因子,而反对称赝势形状因子为零.

为了确定原子赝势的形状因子,假定已知了裸离子(价电子剥离后的原子,如 Si^{4+},Ga^{3+},As^{5+} 等)赝势的形状因子 $v_{ion}(G)$,并且当这些原子组成晶体时,价电子是均匀分布的,则晶体赝势

$$V_p(\boldsymbol{r})=\sum_{G}\frac{v_{ion}(G)S(\boldsymbol{G})}{\varepsilon(G)}e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}},\qquad(1.2.19)$$

其中对 $\boldsymbol{G}$ 的求和不包括对 $\boldsymbol{G}=0$ 项的求和,$S(\boldsymbol{G})$ 是晶体结构因子,$\varepsilon(G)$ 是介电屏蔽函数. 因此在均匀价电子分布的近似下,原子赝势

$$v(q)=\frac{v_{ion}(q)}{\varepsilon(q)}.\qquad(1.2.20)$$

这里用 q 表示一个连续变化的变量,而在(1.2.19)式中,$\boldsymbol{G}$ 只取与倒格矢(1.2.2)对应的离散值. Sham[7]利用电子气理论,考虑了相关和交换效应,给出了介电屏蔽函数. 这是一个复杂的表示式,这里不再列出. 此外还可以利用其他近似,例如 Thomas-Fermi 近似给出的介电屏蔽函数.

由 Phillips 的抵消原理,赝势在核心区域内是弱的吸引势,在核心区以外与真实的离子势相同,Abarenkov 等[8]提出了一个简单的离子赝势模型:

$$v_{ion}(r)=\begin{cases}-A, & r<R_M,\\ -Z/r, & r>R_M,\end{cases}\qquad(1.2.21)$$

其中 R_M 相当于核心区的半径,A 是一个小的常数. 由(1.2.21)式可算得它的傅氏变换

$$v_{ion}(q) = -\frac{4\pi}{\Omega_s q^2}\left[2\cos qR_M + \frac{A}{q}(\sin qR_M - qR_M\cos qR_M)\right]. \tag{1.2.22}$$

在原来提出的离子赝势模型中，常数 A 与波函数的角动量 l 有关，因而是非局域的.

这个简单的离子赝势模型中只包含两个可调参量 A 和 R_M. 通过计算能带并与实验比较，可拟合出与实验符合最好的 A 和 R_M 值. 图 1.5 就是由离子模型赝势计算得到的 Si 原子赝势的形状因子[9]，它具有大部分元素原子赝势的特点. 由图可见，原子赝势在 $q=0$ 处是负的，随着 q 增大而逐渐增大，由负变为正，达到一个极大后趋于零. 横坐标 q 以 $2k_F$ 为单位，k_F 是费米波矢. 对金刚石或闪锌矿结构，如果每个原子有 N 个价电子，则

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{1/2}\frac{2\pi}{a}, \tag{1.2.23}$$

其中 a 是晶格常数. 所以原子赝势在 q 等于几个 $2\pi/a$ 时就等于 0.

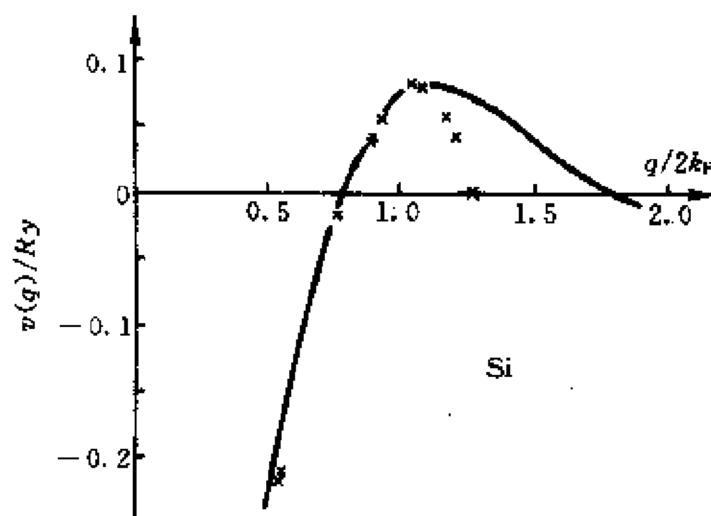


图 1.5 Si 原子赝势形状因子

已知了原子赝势的形状因子，再代入(1.2.13)或(1.2.17)式，就得到晶体赝势. 将晶体的赝波函数用平面波展开，代入薛定谔方程，得到久期方程(1.2.3) 式，其中哈密顿量矩阵元

$$H_{ij} = \frac{\hbar^2}{2m_0}(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_i)^2\delta_{ij} + V_p(\boldsymbol{G}_i - \boldsymbol{G}_j). \qquad (1.2.24)$$

在实际计算中，不可能取无限多个平面波，只能规定一个 G 值，在半径为 G 的球内取所有的 $\boldsymbol{G}_i$ 所代表的平面波. 对金刚石或闪锌矿结构，倒格子是体心立方结构. 一般取 $G=\sqrt{20}(2\pi/a)$，大约 100 多个平面波就能得到收敛的能带结构.

由离子赝势模型得到的原子赝势形状因子，如图 1.5，有一个较长的"尾"，在 $q=4k_F$ 处截断. 因此在久期方程中包含了较多的非对角项 $V_p(\boldsymbol{G}_i-\boldsymbol{G}_j)$，也就是需要较多的平面波. 从物理上考虑，这个长尾是由模型赝势的假设(1.2.21)式引起的，它在 $r=R_M$ 处有一个突变，使得它的傅氏变换(1.2.22)有一个长尾. 如果取缓变的赝势模型，例如高斯型的，则 $v(q)$就没有长尾. 计算中发现，在大 q 处的原子赝势形状因子对能带结构影响不大，可以将它在某一个较小的 q 值处截断，如图 1.5 上的×点所示. Cohen 等[9]已经用表和图给出了各种元素原子赝势的形状因子，包括未截断的和截断的.

用原子赝势的形状因子计算晶体的能带，还牵涉到原子赝势的可转移性(transferability)问题. 因为这些原子赝势都是根据各种元素晶体的能带和光学性质确定的，对于 Si，Ge 这些元素半导体当然直接可用. 但对于化合物半导体，能否直接用组成化合物的两种元素的原子赝势来计算它的能带，就有一定问题. 经验发现，在 0 级近似下，这样做是可行的. 但为了与化合物能带结构符合得更好，还需对每一种化合物所取的原子赝势作适当修正. 表 1.4 给出了各种半导体的对称和反对称赝势形状因子，见(1.2.18)式. 因为是计算能带，只需给出它们在 $G^2=(3,4,8,11,\cdots)(2\pi/a)^2$ 处的值就足够了. 表 1.4 中 $v_s(4)$和 $v_a(8)$没有给出，因为在晶体赝势(1.2.17)式中，相应的 $\cos(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{\tau})$和 $\sin(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{\tau})$项等于零，对晶体赝势没有贡献. 表 1.4 只给出了到 $G^2=11(2\pi/a)^2$ 的赝势值，说明在该处截断的赝势形状因子是足以用来计算能带的，其单位 Ry

是里德伯常数.

表 1.4 半导体的对称和反对称赝势形状因子（单位：Ry）

	$v_s(3)$	$v_s(8)$	$v_s(11)$	$v_a(3)$	$v_a(4)$	$v_a(11)$
Si	−0.21	0.04	0.08	0	0	0
Ge	−0.23	0.01	0.06	0	0	0
Sn	−0.20	0	0.04	0	0	0
GaP	−0.22	0.03	0.07	0.12	0.07	0.02
GaAs	−0.23	0.01	0.06	0.07	0.05	0.01
AlSb	−0.21	0.02	0.06	0.06	0.04	0.02
InP	−0.23	0.01	0.06	0.07	0.05	0.01
GaSb	−0.22	0	0.05	0.06	0.05	0.01
InAs	−0.22	0	0.05	0.08	0.05	0.03
InSb	−0.20	0	0.04	0.06	0.05	0.01
ZnS	−0.22	0.03	0.07	0.24	0.14	0.04
ZnSe	−0.23	0.01	0.06	0.18	0.12	0.03
ZnTe	−0.22	0	0.05	0.13	0.10	0.01
CdTe	−0.20	0	0.04	0.15	0.09	0.04

除了计算晶体能带外，在其他一些情况，如计算能带随压强（晶格常数）的变化，表面、超晶格能带时，需要知道原子赝势形状因子 $v(q)$ 随 q 连续变化的函数关系. 实际计算中，往往将在几个离散 q 点的值（如图 1.5 上的×点）用一个解析函数拟合成一条光滑的曲线[10]：

$$v(q)=\frac{a_1(q^2-a_2)}{e^{a_3(q^2-a_4)}+1}. \qquad (1.2.25)$$

1.2.3 自洽赝势方法和第一性原理赝势方法

虽然经验赝势方法在计算半导体的能带上取得了很大成功，但它的基础不太牢靠. 例如离子模型赝势假设、自由电子气屏蔽效应、原子赝势的可转移性假设、赝势形状因子的截断等. 为此发展了自洽赝势方法. 假定在晶体中各个原子位置上由相应的裸离子赝势周期排列、叠加构成了正离子赝势的背景. 第一步选经验赝势

作为初始势，计算其中的价电子态，得到电子密度分布

$$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_{n,k}e|\psi_{nk}(\boldsymbol{r})|^2,\qquad(1.2.26)$$

其中对 $\boldsymbol{k}$ 的求和是对布里渊区中的 $\boldsymbol{k}$ 点，对 n 的求和是对所有价带(电子填满的)态. 然后计算电子产生的静电势(Hartree 势). 由于电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 和静电势 $V_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{r})$ 都是空间的周期函数，都可以按平面波展开，代入泊松方程，得到展开系数之间的关系

$$V_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{G})=\frac{4\pi e^2}{G^2}\rho(\boldsymbol{G}).\qquad(1.2.27)$$

再计算电子交换、相关势. 严格说来，交换、相关势是非局域的，也就是与两个电子的坐标都有关. 这里采用了 Slater 的局域交换相关势近似，只与单电子的坐标有关，

$$V_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r})=-3\alpha\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}e^2[\rho(\boldsymbol{r})]^{1/3},\qquad(1.2.28)$$

其中 α 是一个可调参量. 将电子的静电势、交换势、相关势与离子赝势相加，得到总的晶体赝势，作为下一步迭代的初始势. 经过多次迭代，最后输入和输出的晶体赝势相同，达到了自洽. 自洽赝势方法特别适合于计算原子结构偏离周期排列的情况，如表面、界面、杂质、缺陷等. 这时对应原子位置的变化，可以计算出价电子波函数和能量的重新调整.

20 世纪 80 年代初在自洽赝势方法的基础上又发展了第一原理(*ab initio*)赝势方法[11]. 已经证明这种方法在计算系统的基态性质方面达到了全电子(包括价电子和核心电子)计算的精度，而计算工作量又比全电子计算小得多. 考虑在外势 $V(\boldsymbol{r})$ 和库仑相互作用下的电子系统基态的性质. 按照密度泛函理论[12,13]，系统基态能量是电子密度泛函，

$$E[\rho]=\int V(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}+\frac{1}{2}\int\frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'+T_{\mathrm{k}}[\rho]+E_{\mathrm{xc}}[\rho],\qquad(1.2.29)$$

的变分极小值. 方程右边的四项分别为：电子在外场中的势能，电

子的库仑相互作用能，非相互作用电子的动能及电子的交换相关能，下标 x 和 c 分别表示交换和相关，其中 $\rho^{-1}=\frac{4\pi}{3}r_s^3$. 利用局域密度泛函近似，

$$E_{xc}[\rho]=\int\rho(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\boldsymbol{r}))\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{1.2.30}$$

$\varepsilon_{xc}(\rho(\boldsymbol{r}))$是密度 ρ 的函数，可以从不同密度均匀电子气的交换相关能内插得到. 对非极化的电子气，现在常用的一个内插公式是[14]（r_s的单位为 au）

$$\varepsilon_x=-\frac{0.4582}{r_s}, \tag{1.2.31}$$

$$\varepsilon_c=\begin{cases}-\dfrac{0.1432}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s}, & r_s\geqslant 1,\\ -0.048+0.0311\ln r_s-0.0116r_s+0.002r_s\ln r_s, & r_s<1.\end{cases} \tag{1.2.32}$$

方程(1.2.29)的变分问题的解变成了解单电子的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})+V_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{r})+V_{xc}(\rho)\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}), \tag{1.2.33}$$

其中 ρ 是电子密度，V_{H} 和 V_{xc}分别是电子的 Hartree 势和交换相关势

$$V_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{r})=\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\,\frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}, \tag{1.2.34}$$

$$V_{xc}(\rho)=\frac{\mathrm{d}(\rho\varepsilon_{xc})}{\mathrm{d}\rho}=\varepsilon_{xc}-\frac{3}{r_s}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{xc}}{\mathrm{d}r_s}. \tag{1.2.35}$$

相互作用电子系统的总能量为

$$E_{\mathrm{tot}}=\sum_i n_i\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\psi_i^*(\boldsymbol{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}+V(\boldsymbol{r})\right)\psi_i(\boldsymbol{r})+\frac{1}{2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\rho(\boldsymbol{r})V_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{r})+\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\rho(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}(\rho). \tag{1.2.36}$$

第一性原理赝势方法在计算半导体和包括金属等许多材料的

结构性质方面取得了很大成功，它计算得到的平衡晶格常数、弹性模量、形变势参数等物理量与实验符合很好，它还能预言各种材料在高压下的结构相变. 它的主要缺点是不能得到正确的半导体的禁带宽度，计算值总是比实验值偏小，这一点不如经验赝势方法. 原因就是它的理论基础是密度泛函理论(1.2.29)式. 密度泛函只确定了基态即价带态的性质，而不能正确地预言激发态即导带态的性质. 为了克服这一困难，有人引入了“准粒子”的概念.

1.3 能带理论的应用

1.3.1 电子态密度

用赝势方法计算得到半导体的能带 $E_n(\boldsymbol{k})$ 作为布里渊区内波矢 $\boldsymbol{k}$ 的函数，由此可以计算电子的态密度

$$N(E) = \sum_{n,\boldsymbol{k}} \delta(E_n(\boldsymbol{k}) - E), \tag{1.3.1}$$

其中求和是对所有能带 n 和布里渊区内所有 k 点. 电子的态密度代表了单位能量间隔内可能的电子态的数目. 在实验上可通过光电子能谱测量得到. 图 1.6 是 Ge 的电子态密度的理论计算曲线

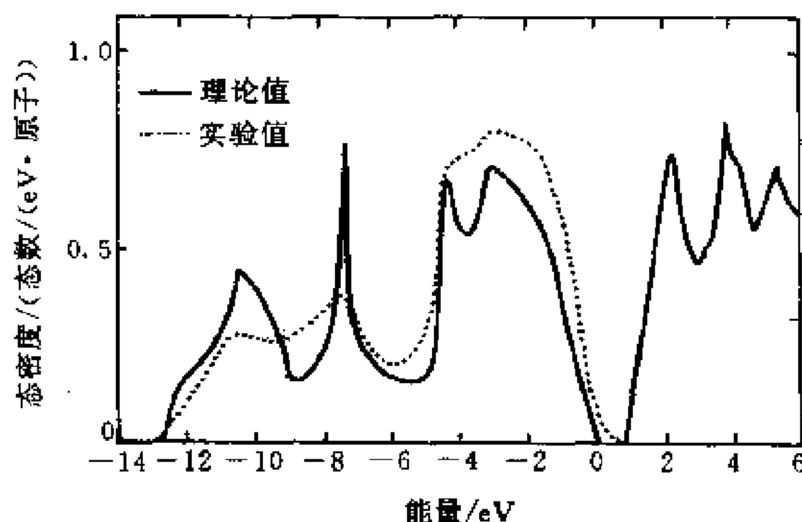


图 1.6 Ge 的电子态密度的理论计算曲线(实线)
由紫外光电子能谱得到的实验曲线(虚线)

和实验曲线的比较[15]. 由图可见，它的价带分布在 0～－12 eV 的能量范围内，共有三个峰. 曲线上各个峰对应于布里渊区内某些特殊 k 点，在这些点上能带的微商为 0，相应的态密度就大. 例如其中在－4.6，－7.5，－10.3 eV 处的峰分别对应于 Σ_1, L_1, L_2 处的价带，理论和实验符合得很好. 由波函数的分析，可以得到能量最低的价带是由原子的 s 态波函数构成，而靠近价带顶的价带是由原子的 p 态波函数构成.

1.3.2 介电函数

在光激发下电子由价带跃迁至导带，同时吸收一个光子. 可以证明[16]，材料的光吸收系数为

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm_0^2\omega}\sum_{\mathrm{v,c}}\int \frac{2\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}|\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{M}_{\mathrm{cv}}(\boldsymbol{k})|^2\delta(E_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{k}) - E_{\mathrm{v}}(\boldsymbol{k}) - \hbar\omega), \tag{1.3.2}$$

其中下标 c 和 v 分别表示导带态和价带态，n 是材料的折射率，$\boldsymbol{e}$ 是光偏振方向的单位矢量，$\boldsymbol{M}_{\mathrm{cv}}$是电子偶极跃迁矩阵元，

$$\boldsymbol{M}_{\mathrm{cv}}(\boldsymbol{k}) = \int \psi_{\mathrm{c},\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi_{\mathrm{v},\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{1.3.3}$$

材料的光学性质可以用复介电函数 $\varepsilon=\varepsilon_1+\mathrm{i}\varepsilon_2$ 或复折射率 $N=n+\mathrm{i}\kappa$描写，它们都是光波频率 ω 的函数，并且有 $\varepsilon=N^2$. κ 称为消光系数. 吸收系数与上述常数的关系为

$$\alpha = 2\kappa\omega/c \quad 即 \quad \alpha = \omega\varepsilon_2/nc. \tag{1.3.4}$$

图 1.7 是 Ge 的介电函数虚部 ε_2 的理论曲线和实验曲线的比较[17]. 由(1.3.4)式可见，它相当于吸收系数. 由图可见，其中的峰对应于布里渊区内某些特殊 k 点处电子的跃迁，因为在该处电子的态密度为最大. 在(1.3.2)式中，如果假定在布里渊区某一个 k 点附近，电子偶极跃迁矩阵元 $\boldsymbol{M}_{\mathrm{cv}}(\boldsymbol{k})$与 $\boldsymbol{k}$ 无关，是一个常数(实际上 $\boldsymbol{M}_{\mathrm{cv}}(\boldsymbol{k})$随 $\boldsymbol{k}$ 变化平缓，在零级近似下，可认为是一个常数)，则吸收系数 α 与该 k 点附近的联合态密度 N_{cv}成正比. 联合态密度为

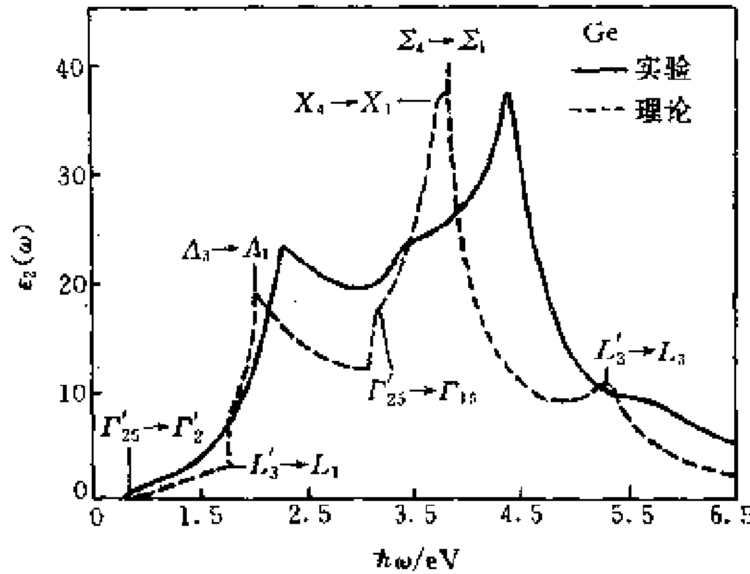


图 1.7 Ge 的介电函数虚部 ε_2 的理论曲线(虚线)和实验曲线(实线)的比较

$$N_{cv}(\hbar\omega)=\int_{BZ}\frac{2\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\delta(E_c(\boldsymbol{k})-E_v(\boldsymbol{k})-\hbar\omega),\quad(1.3.5)$$

其中积分是对整个布里渊区的 $\boldsymbol{k}$ 点,$\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 前的因子 2 代表了正负自旋.在三维的情况下,N_{cv}又可写成

$$N_{cv}(\hbar\omega)=\frac{2}{(2\pi)^3}\int\frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_k[E_c(\boldsymbol{k})-E(\boldsymbol{k})]|},\quad(1.3.6)$$

其中对 dS 的积分是在$\hbar\omega=E_c(\boldsymbol{k})-E_v(\boldsymbol{k})$的等能面上进行,分母是等能面上的法向微商.因此当分母为零,也就是在 $\boldsymbol{k}$ 点能带有极值时,N_{cv}就会出现奇点.在 $\boldsymbol{k}$ 点附近能带的变化情况可写为

$$E_c(\boldsymbol{k})-E_v(\boldsymbol{k})=E_0+\frac{\hbar^2}{2}\left(\gamma_1\frac{k_x^2}{m_x}+\gamma_2\frac{k_y^2}{m_y}+\gamma_3\frac{k_z^2}{m_z}\right),$$

(1.3.7)

其中 m_x,m_y,m_z 是沿三个方向的电子有效质量.当系数 $\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3$ 全为 1 或 −1 时,等能面是椭球;$\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3$ 符号不一致时,等能面是鞍面.由此得到的联合态密度可参阅参考文献[16].因此根据光吸收谱线在极值点附近的形状,可判断能带的形状.在图 1.7 上各个峰可以分别与各种不同的联合态密度相对应.由于当时(1962 年)

的能带计算不很精确，因此理论和实验吸收峰的位置还有一定差距.

1.3.3 电子密度的空间分布

由能带计算得到的能带相应的波函数可以计算价电子密度的空间分布

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{n,\boldsymbol{k}} e\,|\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2, \tag{1.3.8}$$

其中求和是对所有的价带态和布里渊区的所有态进行. 从实验上可以用 X 射线测量固体的价电子密度分布. 图 1.8 是由实验（上图）和理论（下图）得到的 Si 的价电子密度分布的等高线图的比较[18]. 图上阴影是原子核心区域，在原子核心区域以外，两者不论在形状，还是绝对值方面都符合得很好. 由于赝势理论的局限性，在核心区域理论计算的结果显然是不正确的. 图上还明显地表示，对 Si 这样的共价晶体，价电子主要分布在两个原子连线的中点

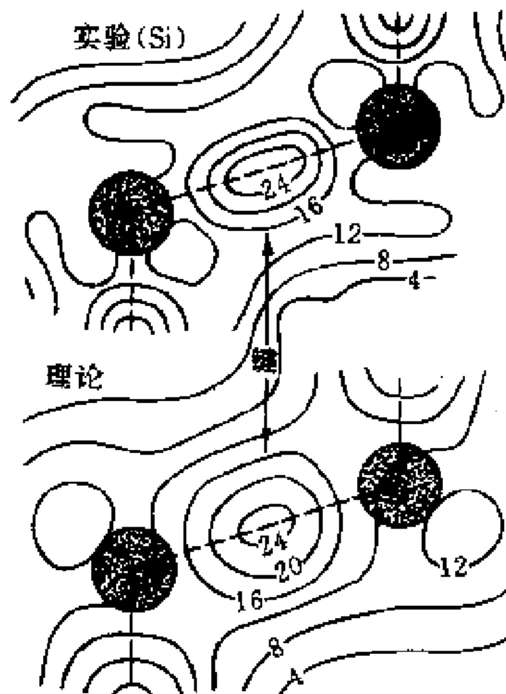


图 1.8 Si 的价电子密度分布的等高线图
等高线值的单位是 e/Ω，Ω 是元胞体积

上，这就证明了共价键的性质.

图 1.9 是 GaAs 的价电子密度分布的等高线图[18]. GaAs 是一个带有部分离子性的共价晶体. 由图可见，虽然价电子仍分布在两个原子的连线上，但它偏向于阴离子 As. 由 ZnSe 价电子密度分布的理论计算结果[18]可见，随着半导体离子性的增大，价电子越来越向阴离子靠拢，最后完全集中在阴离子上.

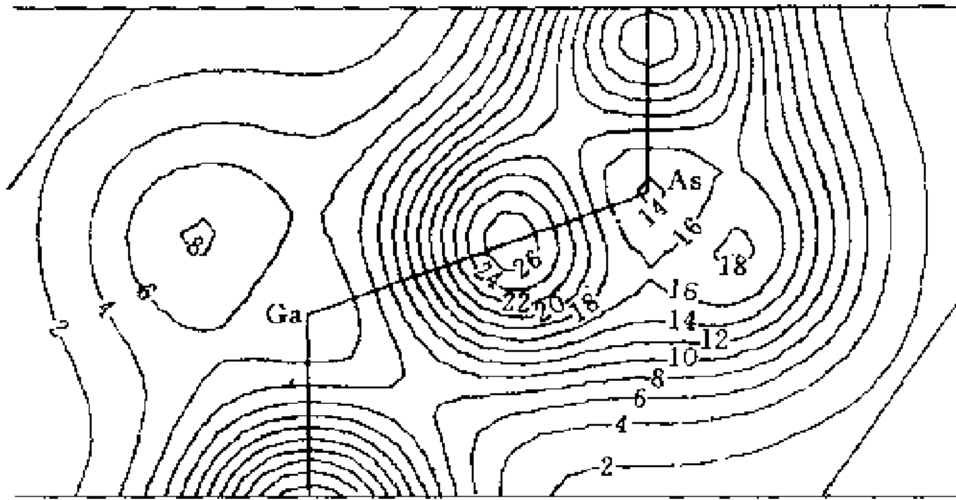


图 1.9　GaAs 的价电子密度分布的等高线图

1.3.4　形变势和结构相变

以上几节是在正常大气压下晶体能带计算的结果. 在压力下晶体的能带会发生变化，在高压下，甚至它的结构也会发生相变. 压力有两种：一种是单轴压力，也就是在一个方向上加压力；另一种是流体静压力，也就是在各个方向上均匀加压力. 本节将讨论后者.

晶体的晶格常数 a 与流体静压强 p 的关系由 Murnaghan 方程[19]描述：

$$p = \frac{B_0}{B_0'}\left[\left(\frac{a_0}{a}\right)^{3B_0'} - 1\right], \tag{1.3.9}$$

其中 a_0 是大气压下的晶格常数，B_0 是体模量，单位是压强的单

位. B_0' 是 B_0 对压强的微商. 它是一个常数,例如对 GaAs, $B_0'=4.67$,当压强较小时,Murnaghan 方程能化为线性方程

$$p=\frac{B_0}{B_0'}\left[\left(\frac{a_0}{a_0+\Delta a}\right)^{3B_0'}-1\right]\approx -B_0\frac{3\Delta a}{a_0}=-B_0\frac{\Delta V}{V_0}. \tag{1.3.10}$$

由上式可见,晶格常数的变化 Δa 与压强成正比. B_0 就相当于在线性近似下使晶体的相对体积变化为 1 所需的压强. 对于 GaAs, $a_0=5.64$ Å, $B_0=7.46\times10^{10}$ Pa.

为了考察晶格常数随压强的非线性变化,用 Murnaghan 方程(1.3.9)和线性公式(1.3.10)计算了 GaAs 晶格常数线性减小时所需的压强,结果列于表 1.5. 由表可见,当压强小于 20×10^8 Pa 时,线性公式是有效的. 当压强在这个范围内时,晶体的其他物理量基本上也随着压强线性变化. 以下就讨论这种情况.

表 1.5 GaAs 晶格常数与压强的关系

a/Å	5.5896	5.5392	5.4888	5.4385
$p/10^8$ Pa(线性公式)	20	40	60	80
$p/10^8$ Pa (Murnaghan 方程)	21.41	45.93	74.04	106.23

经验赝势理论可以成功地得到在线性范围内能带随压强的变化. 首先作硬原子赝势的假设,也就是组成晶体赝势(1.2.10)式中的原子赝势 $v_i(r)$ 在静压力下是不变的,因而它的原子赝势形状因子 $v_i(G)$ ((1.2.15)式)也是不变的. 加了压强以后,晶体的晶格常数变了,倒格矢基矢的值也变了,

$$|\boldsymbol{G}|^2=\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2(3,4,8,11). \tag{1.3.11}$$

由此引起哈密顿量矩阵元(1.2.24)的变化. 它包括了动能项和势能项:

$$\begin{cases} H_{\mathrm{k},mn}=\dfrac{\hbar^2}{2m_0}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n)^2\delta_{mn}, \\ H_{\mathrm{p},mn}=\sum\limits_i S(\Delta\boldsymbol{G})v_i(|\Delta\boldsymbol{G}|), \end{cases} \tag{1.3.12}$$

其中 $\Delta \boldsymbol{G}=\boldsymbol{G}_m-\boldsymbol{G}_n$，$S(G)$是晶体结构因子. 由(1.3.11)式可见，在压力下晶格常数 a 变小，将使得动能项增大. 结构因子包含了 $\boldsymbol{G}$ 和 $\boldsymbol{\tau}$ 的乘积，因此不随晶格常数变化. 原子赝势的形状因子(1.2.14)式有两部分与晶格常数有关，一是归一化体积 $\boldsymbol{\Omega}$，一是函数的宗量 G，因此

$$\Delta v_i(G) = \left[-3v_i(G) - \frac{\partial v_i(G)}{\partial G}\right]\frac{\Delta a}{a_0}. \qquad (1.3.13)$$

图 1.9 是 Ge，GaAs 和 ZnSe 的对称和反对称赝势形状因子(1.2.18)式. 由图可见，对反对称赝势形状因子上式中两项的贡献抵消. 而对对称赝势形状因子，只有在 $\boldsymbol{G}=(2\pi/a)(2,2,0)$ 处上式中两项的贡献相加. 因此这部分赝势形状因子的变化对能带的影响最大. 在实际计算中，通常只给出了正常压力下在几个特殊 G 值((1.3.11)式，如图 1.10 中箭头所示)的赝势形状因子值，如表 1.4 所给出的. 由图 1.10 可见，当晶格常数变化时，G 值将偏离图中的箭头位置. 因此需要将表 1.4 所给出的离散值用解析函数拟合成一条连续曲线，如图 1.10 所示，供计算用.

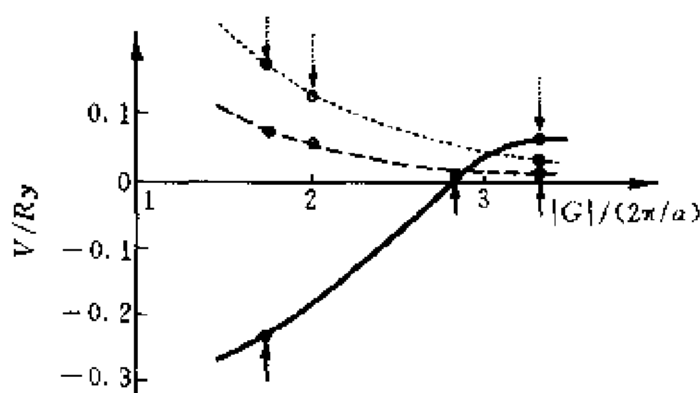


图 1.10 Ge，GaAs，ZnSe 的对称赝势形状因子(实线)和反对称赝势形状因子(虚线：GaAs；点线：ZnSe)，箭头处为能带计算所需的 G 值

表 1.6 为几个半导体的能隙压力系数的理论和实验值[20,21]. 由表可见，在线性近似范围内，由硬原子赝势假设的经验赝势理论

得到的结果与实验结果符合很好.

表 1.6　几个半导体的能隙压力系数的理论和实验值

(单位：10^{-11} eV/Pa)

	L 点能隙		Γ 点能隙		X 点能隙		$L\Gamma$ 点能隙		$X\Gamma$ 点能隙	
	理论	实验	理论	实验	理论	实验	理论	实验	理论	实验
Si	6.69	6.2	1.65	1.0	3.85	3.0	5.67		1.28	−1.5
GaAs	7.89	5.0	14.25	11.0	5.24		6.52		1.90	
GaP	4.51	5.80	9.67	10.5	2.60		3.10		−1.0	−1.1
GaSb	8.29	7.5	14.27	14.7	5.40	6.0	6.75	5.0	1.52	
InP	7.44		13.84	8.5	4.91		6.11		1.63	
InSb	5.72	8.5	11.0	16.0	4.20	6.0	3.92		−0.51	
AlSb	7.62		13.81	10.0	4.35		6.16		0.75	−1.5

在 1.2.3 节中提到，第一性原理赝势方法在计算晶体的基态性质方面是很精确的. 下面是一个用它来计算 Si 的结构相变的例子[11]. Si 在正常状态下是金刚石结构，在高压下是否会像石墨变成金刚石那样，变成另一种结构. 用第一性原理赝势方法计算了不同的原子体积下六种不同结构：金刚石、六角、β-锡、六角密排、体心和面心 Si 的平均每个原子的总能量. 图 1.11 是这六种结构的单位原子能量作为单位原子体积的函数[11]，单位原子体积归一至正常状态下金刚石结构的单位原子体积. 由图可见，对每一种结构，能量曲线有一个极小，对应于它的平衡体积，由此可算出它的晶格常数. 例如金刚石结构，算出它的平衡晶格常数为 5.451 Å，与实验值 5.429 Å 只相差 0.4%. 这是第一性原理赝势方法的极大成功，因为计算的输入量只是电子数、结构形状等一些最基本的数据. 其他结构的能量极小值都比金刚石结构的要高，因此它们都不是稳定的结构，在自然界不存在. 理论还预言，如果对金刚石结构的 Si 加压，使它的单位原子体积不断减小，则它的状态将沿着图中 1→2→3 的方向发展，发生由金刚石结构向 β-锡结构的相变. 23 的区域代表了这两个相的混合区. 这种相变将发生在很大压强下，目前还达不到.

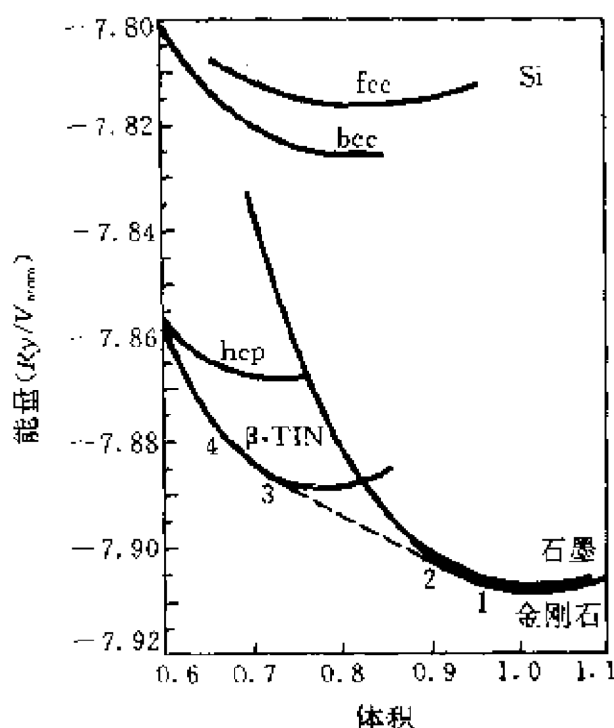


图1.11　六种结构的Si单位原子能量作为单位原子体积的函数

参考文献

[1] Harrison W A. *Electronic Structure and the Properties of Solids*. W. H. Freeman and Company, 1980

[2] Slater J C, Koster G F. *Phys. Rev.*, 1954, **94**: 1498

[3] Vogl P, Hjdmarson H P, Dow J D. *J. Phys. Chem. Solids*, 1983, **44**: 365

[4] Herring C. *Phys. Rev.*, 1940, **57**: 1163

[5] Phillips J C, Kleinman L. *Phys. Rev.*, 1959, **116**: 287

[6] Bachlet G B, Hamann D R, Schluter M. *Phys. Rev.*, 1982, **B26**: 4199

[7] Sham L J, Ziman J M. *Solid State Physics*, 1963, **15**: 221

[8] Abarenkov I V, Heine V. *Phil. Mag.*, 1965, **12**: 529

[9] Cohen M L, Heine V. *Solid State Physics*, 1970, **24**: 7

[10] Cohen M L, Schluter M, Chelikowsky J R, Louie S G. *Phys. Rev.*, 1975, **B12**: 5573

[11] Yin M T, Cohen M L. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**: 1004

[12] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev.*, 1964, **136**: B864

[13] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev.*, 1965, **140**: A1133

[14] Perdew J, Zunger A. *Phys. Rev.*, 1981, **B23**: 5048
[15] Eastman D E, Grobman W D, Freeouf J L, Erbudak M. *Phys. Rev.*, 1974, **B9**: 3473
[16] Bassani F, Parravicini G P, Ballinger R A. *Electronic States and Optical Transitions in Solids*. Pergamon, 1975
[17] Brust D, Phillips J C, Bassani F. *Phys. Rev. Lett.*, 1962, **9**: 94
[18] Cohen M L, Chelikowsky J R. *Handbook of Semiconductors*, Vol. 1. Ed. Paul W. North Holland, 1982. 219
[19] Trommer R. *Phys. Rev.*, 1980, **B21**: 4869
[20] 夏建白. 半导体学报，1984，**5**: 345
[21] Tsay Y F, Mitra S S, Bendov B. *Phys. Rev.*, 1974, **B10**: 1476

第二章　有效质量理论

2.1　$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰方法计算带边的能带结构

上一章介绍了半导体的能带计算方法和能带的性质，这个能带是包括整个布里渊区在内的能带. 但是在研究半导体的电学性质时，载流子（包括电子和空穴）只分布在导带底或者价带顶附近很小的范围内. 当温度为室温 $T=300\ \text{K}$ 时，能量范围 $kT=26\ \text{meV}$. 因此影响电学性质的主要是在导带底或者价带顶附近的能带结构. 用通常的能带计算方法也可以研究导带底或者价带顶附近的能带结构，但是不精细，并且得不到能带与波矢 $\boldsymbol{k}$ 之间的定量关系. 而用 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰方法就能得到能带与波矢 $\boldsymbol{k}$ 之间的定量关系. 在这过程中引入的一些参数可以与实验比较得到. $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰方法的实质就是将 $\boldsymbol{k}=0$ 处的能量和波函数作为零级近似，将哈密顿量中与 $\boldsymbol{k}$ 有关的项作为微扰项，用一级和二级微扰论的方法得到 $\boldsymbol{k}\neq 0$ 时的能带结构. 假设导带和价带极值在 $\boldsymbol{k}=0$ 点，将晶体波函数 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 代入单电子的薛定谔方程，则得到 $u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 满足的方程

$$\left[\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_0}+\frac{\hbar}{m_0}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}+\frac{\hbar^2k^2}{2m_0}+V(\boldsymbol{r})\right]u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=E_n(\boldsymbol{k})u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \tag{2.1.1}$$

将 $u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 用 $\boldsymbol{k}=0$ 处各个带的波函数 $u_{n0}(\boldsymbol{r})$ 展开，

$$u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\sum_{n'}C_{n'n}u_{n'0}(\boldsymbol{r}). \tag{2.1.2}$$

将(2.1.2)式代入方程(2.1.1)，左乘 $u_{n0}^*(\boldsymbol{r})$，并对元胞体积积分，得到关于系数 $C_{n'n}$ 的方程

$$\sum_{n'}\left\{\left[E_n(0)+\frac{\hbar^2k^2}{2m_0}\right]\delta_{nn'}+\frac{\hbar}{m_0}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}_{nn'}\right\}C_{n'n}=E_n(\boldsymbol{k})C_{nn}, \tag{2.1.3}$$

其中

$$p_{nn'}=\int_{\Omega}u_{n0}^{*}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{p}u_{n'0}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \qquad (2.1.4)$$

方程(2.1.3)左端的第二项就代表了 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰项. 利用严格对角化或者微扰法就能求得能量 $E_n(\boldsymbol{k})$.

下面考虑半导体导带附近的能带结构. 半导体导带是单重简并的,并且能隙远大于 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰能量,因此可以由方程(2.1.3)对导带单独计算 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰能量,得到

$$E_c(\boldsymbol{k})=E_c(0)+\frac{\hbar^2k^2}{2m_0}+Ak^2, \qquad (2.1.5)$$

其中

$$A=\frac{\hbar^2}{m_0^2}\sum_n\frac{|\langle S|p_x|u_n\rangle|^2}{E_c-E_n}. \qquad (2.1.6)$$

S 是导带底的布洛赫态. 通常将(2.1.5)式写成

$$E_c(\boldsymbol{k})=E_c(0)+\frac{\hbar^2k^2}{2m_e^*}, \qquad (2.1.7)$$

其中 m_e^* 就代表导带电子的有效质量,

$$\frac{1}{m_e^*}=\frac{1}{m_0}+\frac{2}{m_0^2}\sum_n\frac{|\langle S|p_x|u_n\rangle|^2}{E_c-E_n}. \qquad (2.1.8)$$

这里计算的是 Γ 点导带的有效质量,m_e^* 是一个标量. 对某些间接能隙半导体,例如 Si,它的真正导带底不在 Γ 点,而是在沿(100)等方向的 Δ 轴上,一共有 6 个等价的导带底. 考虑位于 $\boldsymbol{k}_0=\frac{2\pi}{a}(0.85,0,0)$处的导带底附近的能量,可以证明

$$E_c(\boldsymbol{k})=E_c(\boldsymbol{k}_0)+\frac{\hbar^2}{2m_{/\!/}^*}(k_x-k_0)^2+\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*}(k_y^2+k_z^2). \qquad (2.1.9)$$

所以它的有效质量是一个张量,$m_{/\!/}^*$和 $m_{\perp}^*$分别是沿平行和垂直方向的有效质量,等能面是一个旋转椭球. 对于 Si,$m_{/\!/}^*=0.916m_0$,

$m_{-}^{*}=0.192m_0$.

如果不考虑自旋轨道耦合引起的分裂，半导体的价带顶是三重简并的. 以价带顶波函数 X,Y,Z 作为基函数，它的 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰哈密顿量为

$$H_{kp}=\frac{\hbar^2}{2m_0}\begin{vmatrix} Lk_x^2+M(k_y^2+k_z^2) & Nk_xk_y & Nk_xk_z \\ Nk_xk_y & Lk_y^2+M(k_x^2+k_z^2) & Nk_yk_z \\ Nk_xk_z & Nk_yk_z & Lk_z^2+M(k_x^2+k_y^2) \end{vmatrix}, \tag{2.1.10}$$

其中 L,M,N 是由类似于(2.1.8)式的带间耦合二级微扰矩阵元定义的有效质量参量. 在实际应用中，并不真正地去计算这些带间耦合矩阵元，而是将它们当作一些参量，通过与实验（例如回旋共振）比较，来确定它们. Luttinger[1]从一般性的对称性考虑出发，也得到了以上的表示式.

在某些情况下，如果自旋轨道耦合引起的分裂能量大于 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰能量，例如 GaAs，则还需考虑价带顶能带的自旋轨道分裂. 自旋轨道耦合的哈密顿量为

$$H_{so}=\frac{\hbar}{4m_0^2c^2}(\nabla V\times\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{\sigma}, \tag{2.1.11}$$

其中 $\boldsymbol{\sigma}$ 是作用在电子自旋变量上的 Pauli 算符，

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}. \tag{2.1.12}$$

同样，H_{so}作用在布洛赫函数可得到两项，一项只作用在 $u_{nk}(\boldsymbol{r})$上，一项与 $\boldsymbol{k}$ 有关. 一般认为与 $\boldsymbol{k}$ 有关项很小，可以忽略. 因此如果以价带顶的 6 个波函数 $X\uparrow,Y\uparrow,Z\uparrow,X\downarrow,Y\downarrow,Z\downarrow$ 作为基函数（向上和向下的箭头分别代表自旋向上和向下的波函数），则自旋轨道耦合哈密顿量(2.1.11)的矩阵元为

$$
H_{\mathrm{so}}=\begin{vmatrix}
0 & -\mathrm{i}\lambda & 0 & 0 & 0 & \lambda \\
\mathrm{i}\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & -\mathrm{i}\lambda \\
0 & 0 & 0 & -\lambda & \mathrm{i}\lambda & 0 \\
0 & 0 & -\lambda & 0 & \mathrm{i}\lambda & 0 \\
0 & 0 & -\mathrm{i}\lambda & -\mathrm{i}\lambda & 0 & 0 \\
\lambda & \mathrm{i}\lambda & 0 & 0 & 0 & 0
\end{vmatrix}, \qquad (2.1.13)
$$

其中

$$
\lambda=-\mathrm{i}\frac{\hbar}{4m_0^2c^2}\langle X|(\nabla V\times \boldsymbol{p})_y|Z\rangle \qquad (2.1.14)
$$

是实数. 直接将哈密顿量矩阵(2.1.13)对角化，就能得到考虑自旋轨道耦合以后的本征能量和相应的本征函数. 还可以利用原子物理中的角动量耦合理论，$(X+\mathrm{i}Y)/\sqrt{2}$，Z，$(X-\mathrm{i}Y)/\sqrt{2}$ 为角动量量子数 $L=1$，z 方向分量分别为 $M=1,0,-1$ 的量子态. 它们与自旋量子数 $S=1/2$ 的量子态耦合，得到总角动量 $J=3/2$ 和 1/2的量子态，它们的本征函数分别为

$$
\begin{cases}
\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(X+\mathrm{i}Y)\uparrow, \\
\left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{6}}(X+\mathrm{i}Y)\downarrow-\sqrt{\frac{2}{3}}Z\uparrow, \\
\left|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=-\frac{1}{\sqrt{6}}(X-\mathrm{i}Y)\uparrow-\sqrt{\frac{2}{3}}Z\downarrow, \\
\left|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(X-\mathrm{i}Y)\downarrow, \\
\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{3}}(X+\mathrm{i}Y)\downarrow+\frac{1}{\sqrt{3}}Z\uparrow, \\
\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=-\frac{1}{\sqrt{3}}(X-\mathrm{i}Y)\uparrow+\frac{1}{\sqrt{3}}Z\downarrow,
\end{cases}
\qquad (2.1.15)
$$

左端第一个数是总角动量量子数 J，第二个数是沿 z 方向分量量子数. 可以证明，$J=3/2$ 的四个态是简并的，它们的本征能量是 λ，$J=1/2$ 的两个态是简并的，本征能量是 -2λ. 这两组态之间的能量分裂称为自旋轨道分裂能量 $\Delta=3\lambda$.

如果 Δ 远大于 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰能量，则可以以价带顶的 $J=3/2$ 四重简并态作为基函数，求得 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰哈密顿量矩阵为

$$H_{kp}=\frac{\hbar^2}{2m_0}\begin{vmatrix} P_1 & Q & R & 0 \\ Q^* & P_2 & 0 & R \\ R^* & 0 & P_2 & -Q \\ 0 & R^* & -Q^* & P_1 \end{vmatrix}, \qquad (2.1.16)$$

其中

$$\begin{cases} P_1=(\gamma_1+\gamma_2)(k_x^2+k_y^2)+(\gamma_1-2\gamma_2)k_z^2, \\ P_2=(\gamma_1-\gamma_2)(k_x^2+k_y^2)+(\gamma_1+2\gamma_2)k_z^2, \\ Q=-2\sqrt{3}\gamma_3k_z(k_x-\mathrm{i}k_y), \\ R=\sqrt{3}\left[\gamma_2(k_x^2-k_y^2)-\mathrm{i}2\gamma_3k_xk_y\right], \end{cases} \qquad (2.1.17)$$

$\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3$ 称为 Luttinger 有效质量参量[1]，它们与有效质量参量 L,M,N 之间有下列关系：

$$\begin{cases} \gamma_1=(L+2M)/3, \\ \gamma_2=(L-M)/6, \\ \gamma_3=N/6. \end{cases} \qquad (2.1.18)$$

由 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰哈密顿量(2.1.16)可以计算 $\boldsymbol{k}=0$ 附近的能带结构，得到[2]

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[Ak^2\pm\sqrt{B^2k^4+C^2(k_x^2k_y^2+k_y^2k_z^2+k_z^2k_x^2)}\right], \qquad (2.1.19)$$

其中

$$A=\gamma_1,\quad B=2\gamma_2,\quad C^2=12(\gamma_3^2-\gamma_2^2). \qquad (2.1.20)$$

根号前的正负号对应于轻、重空穴能带. 由(2.1.19)式得出能带等

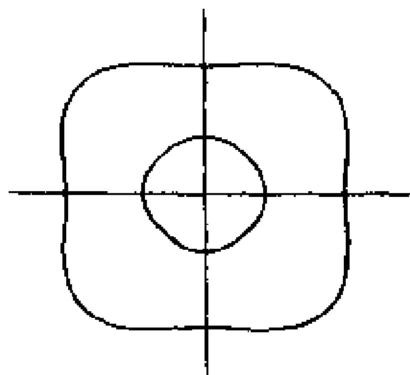


图 2.1 半导体的价带等能面

能面的形状如图 2.1 所示. 由图可见,空穴等能面不是像电子那样是球形或椭球形的,而是空间各向异性的. 这个特性是大部分半导体材料所共有的. 其中里面的面代表轻空穴能带,外面的面代表重空穴能带. 对轻空穴,$m^*_{[110]}<m^*_{[100]}$;对重空穴,$m^*_{[110]}>m^*_{[100]}$.

还有一种窄禁带半导体,如 InSb,它的能隙 $E_g=0.24\ \mathrm{eV}$,与$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$微扰能量相当. Kane[3]假定了导带与价带之间的 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰能量最大,而导带、价带与其他带的 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$微扰能量项很小可忽略. 再做坐标变换,将坐标系的 z 轴方向转至 $\boldsymbol{k}$ 的方向,则得到 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰哈密顿量矩阵如下:

$$H_{kp}=\begin{vmatrix} 0 & \sqrt{\dfrac{2}{3}}Pk & \dfrac{1}{\sqrt{3}}Pk \\ \sqrt{\dfrac{2}{3}}Pk & -E_g & 0 \\ \dfrac{1}{\sqrt{3}}Pk & 0 & -E_g-\Delta \end{vmatrix}, \qquad (2.1.21)$$

它的基函数分别为 $\mathrm{i}S\uparrow$, $\left|\dfrac{3}{2},\dfrac{1}{2}\right\rangle'$, $\left|\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{2}\right\rangle'$,其中一撇表示是 z 轴沿 $\boldsymbol{k}$ 方向的态. 由相应的自旋向下的三个基函数得到同样的 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$微扰矩阵,因而两者是简并的. 其中

$$P=-\mathrm{i}\frac{\hbar}{m_0}\langle S|p_z|Z\rangle. \qquad (2.1.22)$$

解由(2.1.21)式给出的久期方程,就得到 $k=0$ 附近的能带能量

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{1}{2}\left[-E_g\pm\sqrt{E_g^2+\frac{8}{3}P^2k^2}\right]. \qquad (2.1.23)$$

对(2.1.23)式中根号里的 k 项展开,得到

$$E(\boldsymbol{k})\approx\begin{cases}\dfrac{2}{3}\dfrac{P^2}{E_g}k^2-\dfrac{1}{6}\dfrac{P^4}{E_g^3}k^4 & \text{(导带)},\\ -E_g-\dfrac{2}{3}\dfrac{P^2}{E_g}k^2+\dfrac{1}{6}\dfrac{P^4}{E_g^3}k^4 & \text{(价带)}.\end{cases} \tag{2.1.24}$$

由(2.1.24)式可见，由于窄能隙和 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰线性项的存在，使得它的导带和价带有明显的非抛物性.

2.2 回旋共振[2]

有效质量理论的发展是和回旋共振实验分不开的，回旋共振实验为理论提供了最直接的证据. 在磁场 $\boldsymbol{B}$ 下，固体中载流子将在垂直于磁场的平面内作回旋运动. 它的回旋角频率(单位时间内转动的角度，以弧度为单位)

$$\omega_c=\frac{eB}{m^*c}, \tag{2.2.1}$$

其中 m^* 是在平面内的等价有效质量. 如果再加一个垂直于磁场的交变场，并且交变场的频率 $\nu=\omega_c/2\pi$，则发生共振吸收. 交变场的频率通常在微波波段.

下面用经典的动力方程描述电子在磁场和交变场下的运动. 假定有效质量 m^* 是各向同性的，则方程为

$$m^*\left(\frac{d\boldsymbol{v}}{dt}+\frac{\boldsymbol{v}}{\tau}\right)=e\left(\boldsymbol{E}(t)+\frac{\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}}{c}\right), \tag{2.2.2}$$

其中 τ 是载流子由于杂质或声子散射的弛豫时间. 假定磁场沿 z 方向，不随时间变化，交变电场在 xy 表面内，设为 $\boldsymbol{E}(t)=E_x e^{i\omega t}$. 则 $\boldsymbol{v}(t)=\boldsymbol{v}e^{i\omega t}$. 写出方程(2.2.2)的 x,y 分量，

$$\begin{cases}m^*\left(i\omega+\dfrac{1}{\tau}\right)v_x=eE_x+\dfrac{e}{c}v_yB,\\ m^*\left(i\omega+\dfrac{1}{\tau}\right)v_y=-\dfrac{e}{c}v_xB.\end{cases} \tag{2.2.3}$$

解以上方程，得到复电导率

$$\sigma=\frac{j_x}{E_x}=\frac{Nev_x}{E_x}=\sigma_0\left[\frac{1+\mathrm{i}\omega\tau}{1+(\omega_c^2-\omega^2)\tau^2+2\mathrm{i}\omega\tau}\right], \tag{2.2.4}$$

其中

$$\sigma_0=\frac{Ne^2\tau}{m^*} \tag{2.2.5}$$

是静场电导率，N 是电子密度．功率损耗，也就是微波功率吸收正比于电导率的实部

$$\sigma_R=\sigma_0\frac{1+(\omega\tau)^2+(\omega_c\tau)^2}{[1+(\omega_c\tau)^2+(\omega\tau)^2]^2+4(\omega\tau)^2}. \tag{2.2.6}$$

图2.2是对于不同的 $\omega\tau$，σ_R/σ_0 作为 ω_c/ω 的函数[2]．由图可见，当 $\omega\tau=2$时，损耗呈现明显的共振峰，峰的位置在 $\omega\approx\omega_c$ 处．也就是观察回旋共振的必要条件是 $\omega\tau\gg1$．下面看一下具体的数据．如果 $m^*=0.1m_0$，$B=0.86\ \mathrm{T}$，则 $\omega_c=1.5\times10^{11}\ \mathrm{s}^{-1}$，因此要求 $\tau>10^{-11}\ \mathrm{s}$．但室温下一般半导体的弛豫时间 τ 为 $10^{-13}\sim10^{-15}\ \mathrm{s}$ 量级，为了进行回旋共振实验，必须利用高纯晶体，在液氦温度下进行．

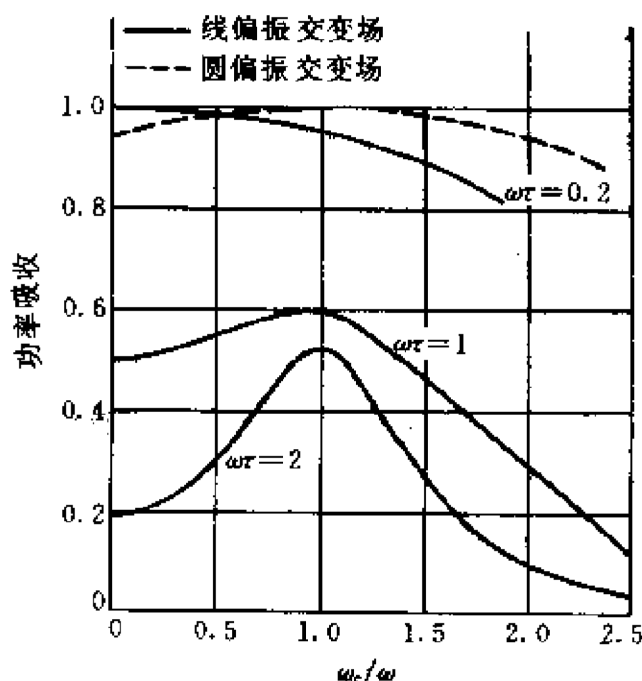


图 2.2　不同 $\omega\tau$ 时，σ_R/σ_0 作为 ω_c/ω 的函数

Si 和 Ge 的导带底都不在 Γ 点，电子有效质量不是各向同性的，等能面是一个旋转椭球，如(2.1.9)式所示. 假定磁场与椭球主轴成一个 θ 角，令

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{v} &= \left(\frac{p_x}{m_\perp},\frac{p_y}{m_\perp},\frac{p_z}{m_{/\!/}}\right), \\
\boldsymbol{B} &= B(\sin\theta,0,\cos\theta).
\end{aligned}
\tag{2.2.7}
$$

如果不考虑电子的弛豫，以及不加外电场，则电子回旋运动的方程为

$$
\begin{cases}
\mathrm{i}\omega p_x - \omega_\perp p_y\cos\theta = 0, \\
\mathrm{i}\omega p_y - \omega_{/\!/} p_z\sin\theta + \omega_\perp p_x\cos\theta = 0, \\
\mathrm{i}\omega p_z + \omega_\perp p_y\sin\theta = 0.
\end{cases}
\tag{2.2.8}
$$

这是一个齐次线性方程组，有解的条件是系数行列式等于 0. 于是得到

$$
\omega^2 = \omega_\perp^2\cos^2\theta + \omega_\perp\omega_{/\!/}\sin^2\theta, \tag{2.2.9}
$$

其中

$$
\omega_\perp = \frac{eB}{m_\perp c}, \quad \omega_{/\!/} = \frac{eB}{m_{/\!/} c}. \tag{2.2.10}
$$

图2.3 是 4 K 下 Ge 的回旋共振实验曲线[2]. 将磁场沿不同方向时得到的共振频率与理论公式(2.2.9)相比较，并假定 Ge 的导带极小在〈111〉方向，得到

$$
m_{/\!/} = (1.54 \pm 0.04)m_0, \quad m_\perp = (0.082 \pm 0.001)m_0. \tag{2.2.11}
$$

同理，对 Si，假定导带极小在〈100〉方向，得到电子的有效质量为

$$
m_{/\!/} = (0.97 \pm 0.02)m_0, \quad m_\perp = (0.19 \pm 0.01)m_0. \tag{2.2.12}
$$

价带的情况比较复杂，由图 2.1 可见，它的等能面不是圆形的. 因此空穴在垂直于磁场的平面内作回旋运动时，在经典近似下，将沿着等能面运动. 在等能面上空穴动量的变化

$$
\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{e}{c}v_a B, \tag{2.2.13}
$$

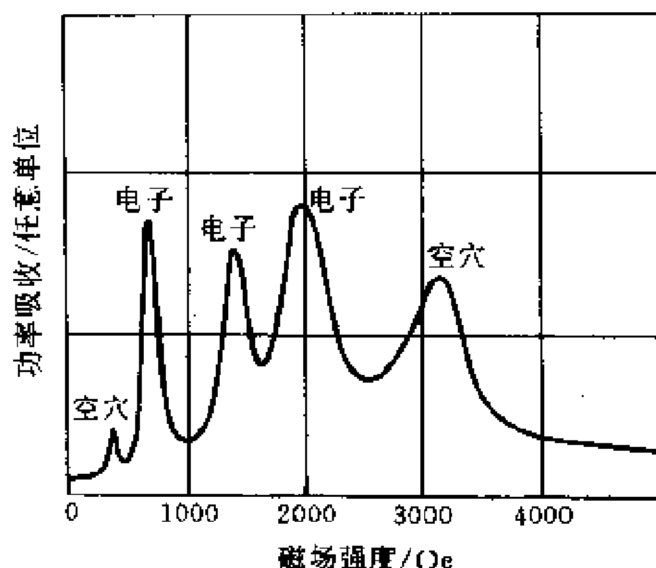


图 2.3 4 K 下 Ge 的回旋共振实验曲线

1 Oe$=10^3(4\pi)^{-1}$ A·m^{-1}

其中 v_n 是沿等能面法线方向的速度. 因此

$$\oint \frac{c\mathrm{d}p}{eBv_n}=\frac{2\pi}{\omega_c}=\frac{2\pi m^* c}{eB}, \tag{2.2.14}$$

其中积分是沿等能面积分一周. 将动量用波矢 $\boldsymbol{k}$ 的极坐标(ρ,ϕ)表示, $\mathrm{d}p=\hbar\rho\mathrm{d}\phi$, $v_n=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial\rho}$, 就得到

$$m^*=\frac{\hbar^2}{2\pi}\oint\frac{\rho\mathrm{d}\phi}{\partial E/\partial\rho}. \tag{2.2.15}$$

图 2.4 是由 P 型材料的回旋共振实验得到的, Ge 轻、重空穴的有效质量值随磁场方向的变化[2]. 由(2.2.15)式拟合, 并考虑垂直于磁场各个等能面的贡献, 得到 Ge 的价带有效质量参量为

$$\begin{cases} A=-(13.2\pm 0.1), \\ |B|=8.9\pm 0.05, \\ |C|=10.6\pm 0.2, \end{cases} \tag{2.2.16}$$

A, B, C 由(2.1.19)式定义, 它们与其他有效质量参量的关系由(2.1.18)和(2.1.20)式给出.

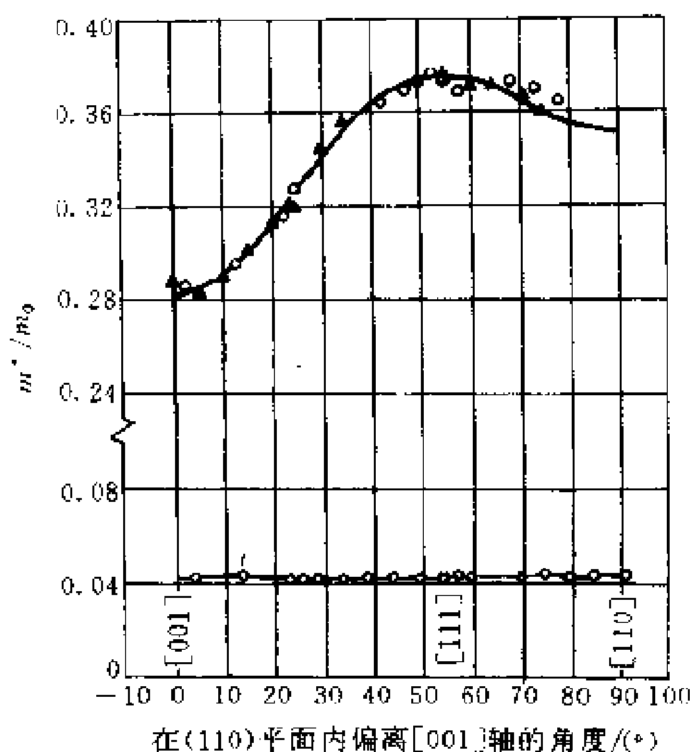


图 2.4 Ge 轻、重空穴的有效质量值随磁场方向的变化

2.3 无磁场的有效质量理论[4]

假设晶体中有一个微扰势，例如由杂质原子引入的屏蔽库仑势，则晶体中单电子的薛定谔方程为

$$(H_0 + \delta V)\Psi = E\Psi, \tag{2.3.1}$$

其中 H_0 为没有微扰的晶体哈密顿量，δV 是微扰势. 晶体波函数是布洛赫函数，

$$\psi_{lk}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{lk}(\boldsymbol{r}). \tag{2.3.2}$$

微扰波函数可以用它展开，

$$\Psi = \sum_{l,k} a_{lk}\psi_{lk}, \tag{2.3.3}$$

其中 l 代表第 l 个能带. 将(2.3.3)式代入(2.3.1)式，左乘 Ψ^*，并积分，就得到

$$E = \sum_{l,k} |a_{lk}|^2 E_l(\boldsymbol{k}) + \sum_{l',k'} \sum_{l,k} a_{l'k'}^* a_{lk} \langle \psi_{l'k'} | \delta V | \psi_{lk} \rangle, \qquad (2.3.4)$$

其中 $E_l(\boldsymbol{k})$是第 l 个能带的能量. 将 δV 展开成傅氏级数,

$$\delta V = \sum_{K} b_{K} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}, \qquad (2.3.5)$$

则(2.3.4)式中的微扰矩阵元可写为

$$\langle \psi_{l'k'} | \delta V | \psi_{lk} \rangle = \sum_{K} b_{K} \int u_{l'k'}^* u_{lk} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{K}+\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \qquad (2.3.6)$$

由于 $u_{l'k'}^* u_{lk}$是空间周期函数,上式中积分只有当$-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{K}+\boldsymbol{k}$ 等于0或者倒格矢时才不等于0. 作为有效质量理论的第一个近似,假定微扰势在空间是缓变的,因而在它的傅氏级数展开(2.3.4)式中,只有 K 很小的项才是主要的. 因此在(2.3.5)式中可以不考虑$-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{K}+\boldsymbol{k}$ 等于倒格矢的项的贡献,只保留$-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{K}+\boldsymbol{k}=0$ 的项,于是

$$E = \sum_{l,k} |a_{lk}|^2 E_l(\boldsymbol{k}) + \sum_{l',k'} \sum_{l,k} a_{l'k'}^* a_{lk} b_{K} \Delta_{k+K,k}^{l'l}, \qquad (2.3.7)$$

其中

$$\Delta_{k+K,k}^{l'l} = \int u_{k+K}^{l'*} u_{lk} \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \qquad (2.3.8)$$

假定微扰态的能量相对于能带之间的能量差很小,则可忽略微扰势引起的不同带之间的耦合. 因此作为有效质量理论的第二个近似,在(2.3.7)式中只考虑一个带的贡献,并取

$$\Delta_{k+K,k}^{ll} \approx \Delta_{0,0}^{ll} = \int u_{l0}^* u_{l0} \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1. \qquad (2.3.9)$$

则(2.3.7)式进一步简化为

$$E = \sum_{l,k} |a_{lk}|^2 E_l(\boldsymbol{k}) + \sum_{l',k'} \sum_{l,k} a_{l'k'}^* a_{lk} b_{K}. \qquad (2.3.10)$$

以上方程是有效质量方程在动量空间中的表示式,将它反演到实空间,就得到 Wannier 方程

$$[E_l(-\mathrm{i}\nabla) + \delta V]\phi = E\phi, \qquad (2.3.11)$$

其中第一项的意义是在第 l 能带的能量作为波矢 $\boldsymbol{k}$ 的函数的表示式中,将 $\boldsymbol{k}$ 换成动量算符$-\mathrm{i}\nabla$,它的波函数

$$\phi = \sum_{k} a_{lk} e^{i k \cdot r}, \tag{2.3.12}$$

称为有效质量包络函数.因为由(2.3.3)式真正的波函数是

$$\Psi = \sum_{l,k} a_{lk} \psi_{lk} = \sum_{k} a_{lk} e^{i k \cdot r} u_l(\boldsymbol{r}) = \phi(\boldsymbol{r}) u_l(\boldsymbol{r}), \tag{2.3.13}$$

其中 u_l 是第 l 个能带底(或顶)的波函数,具有原子波函数的特性.而 ϕ 是一个空间缓变的函数,好像对不同原子的波函数起一个调制作用,因此称为有效质量包络函数.

对一个简单的抛物带,例如 GaAs 的导带,

$$E(\boldsymbol{k}) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \tag{2.3.14}$$

其中 m^* 是导带的有效质量.由(2.3.11)式,有效质量方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + \delta V\right]\phi(\boldsymbol{r}) = E_{\mathrm{B}}\phi(\boldsymbol{r}), \tag{2.3.15}$$

其中 $E_{\mathrm{B}}=E-E(0)$ 是相对于导带底的能量.由(2.3.15)式可见,有效质量方程在形式上类似于自由电子在微扰场 δV 中运动的薛定谔方程,只是其中的自由电子质量 m_0 换成了有效质量 m^*.

作为有效质量理论应用的一个最简单的例子,考虑直接能隙半导体,例如 GaAs 的施主态.这时有效质量方程为(2.3.15)式,其中的微扰势为

$$\delta V = - e^2/\varepsilon_0 r, \tag{2.3.16}$$

是由施主原子产生的屏蔽库仑势,ε_0 是介电常数,r 是以施主原子为原点的坐标.显然方程(2.3.15)是一个类氢原子的方程,作一个简单的变换,就可以得到它的基态能量和波函数

$$\begin{cases} E_{\mathrm{B}} = - Ry^* = - \dfrac{e^4 m_0}{2\hbar^2}\left(\dfrac{m^*/m_0}{\varepsilon_0^2}\right), \\ \phi(\boldsymbol{r}) = \sqrt{\dfrac{2}{\pi a_{\mathrm{B}}^*}}\, e^{-r/a_{\mathrm{B}}^*}, \\ a_{\mathrm{B}}^* = \dfrac{\hbar^2}{m_0 e^2}\left(\dfrac{\varepsilon_0}{m^*/m_0}\right), \end{cases} \tag{2.3.17}$$

其中 Ry^*, a_B^* 分别称为有效里德伯和有效玻耳半径，它们与里德伯和玻耳半径相差一个括弧中的因子. 对 GaAs，$m^*=0.067m_0$，$\epsilon_0=12.5$，因此施主态的结合能为 $E_B=-5.83$ meV，波函数的扩展范围 $a_B^*=9.87$ nm.

有了这些数据，我们可以反过来考察有效质量理论在解决施主态问题时两个近似是否成立. 首先对微扰势作傅氏展开

$$b_K=-\int\frac{e^2}{\epsilon_0 r}e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}=-\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0 K^2}. \qquad (2.3.18)$$

由上式可见，b_K 与 K^2 成反比，当 K 等于倒格矢，傅氏分量 b_K 很小，可忽略. 而由波函数(2.3.17)的傅氏展开系数

$$a_k\propto\frac{1}{(1+k^2a_B^{*2})}, \qquad (2.3.19)$$

可见，当 $ka_B^*>1$ 时系数 a_k 很小. 因此 k 只分布在 $1/a_B^*$ 的范围内，远小于布里渊区的范围 $1/a$，a 是晶格常数. 因此在(2.3.6)式的积分中，由于 $-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{K}+\boldsymbol{k}$ 很小，它等于倒格矢项的贡献可忽略，有效质量理论的第一个近似(2.3.7)式是成立的.

由上面 GaAs 施主态的例子，它的结合能 E_B 远小于能隙. 利用 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰，可以证明(2.3.8)式的

$$\Delta_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K},\boldsymbol{k}}^{l'l}=\delta_{l'l}+\frac{i\hbar}{m_0}\frac{\boldsymbol{K}\cdot\int u_{l'\boldsymbol{k}}^*\boldsymbol{p}u_{l\boldsymbol{k}}d\boldsymbol{r}}{E_{l'}(\boldsymbol{k})-E_l(\boldsymbol{k})}+O(K^2). \qquad (2.3.20)$$

由导带的有效质量表示式(2.1.8)，由于 $1/m^*\gg1/m_0$，并假定对 l 带来说，只有离它最近的 l' 带，例如价带，对有效质量的贡献最大，因此得到

$$\frac{1}{m^*}\approx\frac{2}{\hbar^2K^2}[E_l(\boldsymbol{k})-E_{l'}(\boldsymbol{k})]|\Delta_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K},\boldsymbol{k}}^{l'l}|^2. \qquad (2.3.21)$$

所以

$$\Delta_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K},\boldsymbol{k}}^{l'l}\approx\left[\frac{\hbar^2K^2/2m^*}{E_l(\boldsymbol{k})-E_{l'}(\boldsymbol{k})}\right]^{1/2}. \qquad (2.3.22)$$

而对施主态来说，K 是 $1/a_B^*$ 的量级，$\hbar^2K^2/2m^*\approx Ry^*$，是施主态

的结合能(见(2.3.17)式),它远小于能带的间距.因此在(2.3.8)式中只需要考虑相同带的贡献,也就是有效质量理论的第二个近似(2.3.10)式也成立.

对 Si,Ge 的导带,它们的有效质量方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_{/\!/}^*}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\delta V\right]\phi=E_{\mathrm{B}}\phi, \tag{2.3.23}$$

其中 z 轴沿等能面主轴的方向.

对价带,价带顶是简并的.但是我们很容易地将单带情况的推导推广到简并带的情况,得到有效质量方程

$$\sum_j H_{ij}(\boldsymbol{p})\phi_j(\boldsymbol{r})+\delta V\phi_i(\boldsymbol{r})=E_{\mathrm{B}}\phi_i(\boldsymbol{r}), \tag{2.3.24}$$

其中 $H_{ij}(\boldsymbol{k})$是 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰矩阵,如(2.1.10)和(2.1.16)式所示,对应于不同的情形.脚标 ij 表示各个矩阵元分量,矩阵元中的波矢 $\hbar\boldsymbol{k}$用动量算符 $\boldsymbol{p}$ 代替.在没有自旋轨道耦合的情形下,有效质量方程(2.3.24)可写为

$$\sum_j[D_{ij}^{\alpha\beta}p_\alpha p_\beta]\phi_j(r)+\delta V\phi_i(r)=E_{\mathrm{B}}\phi_i(r), \tag{2.3.25}$$

其中 $\phi_i(r)$是有效质量包络函数,$\alpha\beta$ 代表 x,y,z 三个分量.如果晶体价带项波函数用 u_j 表示(三重简并,类似于 X,Y,Z),则总波函数

$$\Psi=\sum_j\phi_j(\boldsymbol{r})u_j. \tag{2.3.26}$$

$D_{ij}^{\alpha\beta}$是一组有效质量参量,定义如下:

$$D_{ij}^{\alpha\beta}=\frac{1}{2m_0}\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}+\frac{1}{m_0^2}\sum_n\frac{p_{in}^\alpha p_{nj}^\beta}{E_0-E_n}, \tag{2.3.27}$$

E_0是价带顶能量,E_n 是其他能带在 Γ 点的能量,p_{in}^α是各能带态之间的动量矩阵元.由 2.1 节可见,这是由 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰得到的,类似于(2.1.6)式.$D_{ij}^{\alpha\beta}$就是(2.1.10)式中的 L,M,N 系数,

$$D_{XX}^{xx}=L,\quad D_{XX}^{yy}=M,\quad D_{XY}^{xy}+D_{YX}^{yx}=N. \tag{2.3.28}$$

2.4 浅施主态

在(2.3.23)式中,取微扰势 δV 为施主原子产生的屏蔽库仑势,即得到 Si,Ge 施主态的有效质量方程.引入新的长度单位和能量单位

$$a_B^* = \frac{\hbar^2 \varepsilon_0}{m_\perp^* e^2}, \quad Ry^* = \frac{m_\perp^* e^4}{2\hbar^2 \varepsilon_0^2}. \tag{2.4.1}$$

则施主态的有效质量方程可化成量纲一的形式,

$$\left[-\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)-\gamma_c \frac{\partial^2}{\partial z^2}-\frac{2}{r}\right]\phi(\boldsymbol{r}) = E_B \phi(\boldsymbol{r}), \tag{2.4.2}$$

其中 γ_c 是一个表征非球对称性的参量,

$$\gamma_c = m_\perp^* / m_{/\!/}^*. \tag{2.4.3}$$

方程(2.4.2)是非球对称的,但是沿 z 方向有轴对称性.在球对称性($\gamma_c=1$)下,波函数可以按照角动量量子数 l 和它沿 z 方向分量 m 来分类,对应于波函数在空间角度上不同的分布.对类氢原子的问题,它的本征能量只与主量子数 n 有关,

$$E_{Bn} = -Ry^*/n^2. \tag{2.4.4}$$

因此对于同一个 n, 不同 l 和 m 态的能量是简并的, 条件是 $l<n$, $|m|\leqslant l$. 例如: $2S_0$ 和 $2P_0$, $2P_1$, $2P_{-1}$态的能量是简并的.

对于方程(2.4.2),由于只有沿 z 方向的轴对称性,除了相同 l 的 $\pm m$ 态的能量仍保持简并外,其他态的能量简并都解除了.方程(2.4.2)没有简单的解析解,只有通过变分法或者数值计算的方法求解.在球对称性的情况,基本波函数是类氢原子波函数(2.3.15)式.因此在非球对称情况,可以设想它的波函数具有下列形式:

$$\phi_{1S} = C e^{-\lambda z - \alpha \lambda \rho}, \tag{2.4.5}$$

其中 $\rho=(x^2+y^2)^{1/2}$, α 和 λ 是变分参量.图 2.5 是用变分方法计算得到的类 S 施主态能量作为 $\gamma_c^{1/3}$ 的函数[5].图中 $\gamma_c^{1/3}=1$ 对应于球

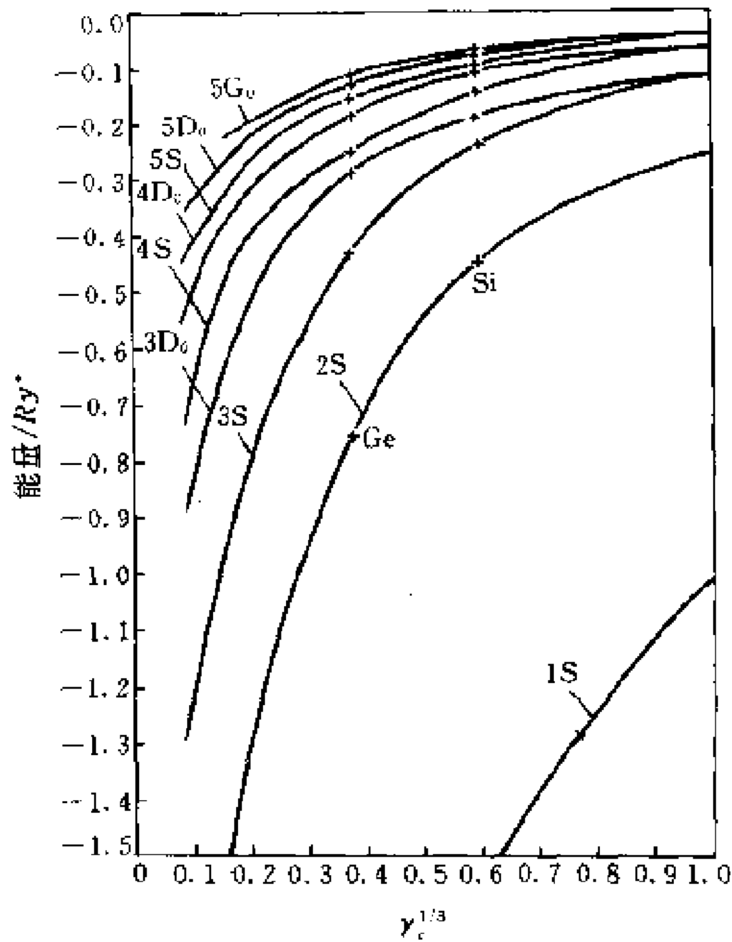


图 2.5　类 S 施主态能量作为 $\gamma_c^{1/3}$ 的函数

对称情形，$\gamma_c^{1/3}=0$ 对应于 $m_{/\!/}^*\to\infty$，也就是纯二维情形. 1S 是基态，它的能量由 $-Ry^*$ 变至 $-4Ry^*$. 其他都是激发态能量，例如：2S，$2P_0$ 和 $2P_1$ 态，它们在 $\gamma_c^{1/3}=1$ 处是简并的，当 $\gamma_c\neq1$ 时它们的能量是不等的.

图 2.5 中施主态能量是以有效里德伯 Ry^*（(2.4.1)式）作为单位的，它的绝对值为几个 meV. 在实验上，用低温下远红外吸收光谱探测电子从施主态基态至激发态的激发产生的光吸收峰位置，就能确定各施主态的能量. 图 2.6 是 Ge 中掺 Li，P，As，Sb，Bi 等杂质施主态能量的实验测量值和理论值的比较[5]. 由图可见，激

发态的能量符合很好.但实验测得的基态能量都分裂成两个能级.这是由于 Ge 有四个等价的导带极小,分布在布里渊区的 L 点,$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ 及其等价位置上.在有效质量近似中,假定了杂质微扰势只对同一个极值附近的波函数展开系数有贡献,如(2.3.6)式.但实际上,真正的杂质微扰势不是如(2.3.16)式那样的简单形式,ϵ_0 不是常数,而是 K 的函数.当波矢 K 较大时,仍有较大的分量,因而它将引起不同极值的杂质基态函数之间的耦合.由对称性考虑,由于晶体具有四面体群(T_d)的对称性,因此杂质态波函数是 T_d 群不可约表示的基函数.四个在 L 点的等价基态波函数线性组合成 A_1 和 T_2 表示的基函数:

$$\boldsymbol{\Psi}_{A_1} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\Psi}_1 + \boldsymbol{\Psi}_2 + \boldsymbol{\Psi}_3 + \boldsymbol{\Psi}_4),$$

$$\boldsymbol{\Psi}_{T_2} = \begin{cases} \frac{1}{2}(\boldsymbol{\Psi}_1 + \boldsymbol{\Psi}_2 - \boldsymbol{\Psi}_3 - \boldsymbol{\Psi}_4) \\ \frac{1}{2}(\boldsymbol{\Psi}_1 - \boldsymbol{\Psi}_2 + \boldsymbol{\Psi}_3 - \boldsymbol{\Psi}_4) \\ \frac{1}{2}(\boldsymbol{\Psi}_1 - \boldsymbol{\Psi}_2 - \boldsymbol{\Psi}_3 + \boldsymbol{\Psi}_4) \end{cases} \tag{2.4.6}$$

其中

$$\boldsymbol{\Psi}_i = \phi_i(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r}), \quad i = 1,2,3,4, \tag{2.4.7}$$

其中 $\boldsymbol{k}_i$ 是第 i 个能量的极值对应的波矢,$\phi_i(\boldsymbol{r})$是有效质量包络函数,由方程(2.4.2)解得,$\psi_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$是 $\boldsymbol{k}_i$ 点的晶体布洛赫函数.假设 δ 是杂质势引起的谷间耦合能量,

$$\delta = -\langle \boldsymbol{\Psi}_i | \delta V | \boldsymbol{\Psi}_j \rangle, \quad i \neq j. \tag{2.4.8}$$

则谷间耦合的杂质态能量为

$$\begin{cases} E_{A_1} = E_0 - 3\delta, \\ E_{T_2} = E_0 + \delta. \end{cases} \tag{2.4.9}$$

在文献[6]中具体考虑了各种杂质原子势中 ϵ_0 与 K 的关系,计算了谷间耦合引起的基态能量分裂 δ,与实验结果图 2.6 相符.对激

发态谷间耦合效应太小，故可以忽略．由有效质量理论，杂质势是屏蔽库仑势，得出的施主态能量对不同的施主应该是相同的．但实验结果发现，如图 2.6 所示，对不同的施主原子，除了基态能量有较大差别外，激发态能量也有轻微的差别．这是由于杂质势在短程范围内，如一个原子的距离的范围内与屏蔽库仑势不同，造成了不同施主原子杂质能级的差别．这称为化学位移．

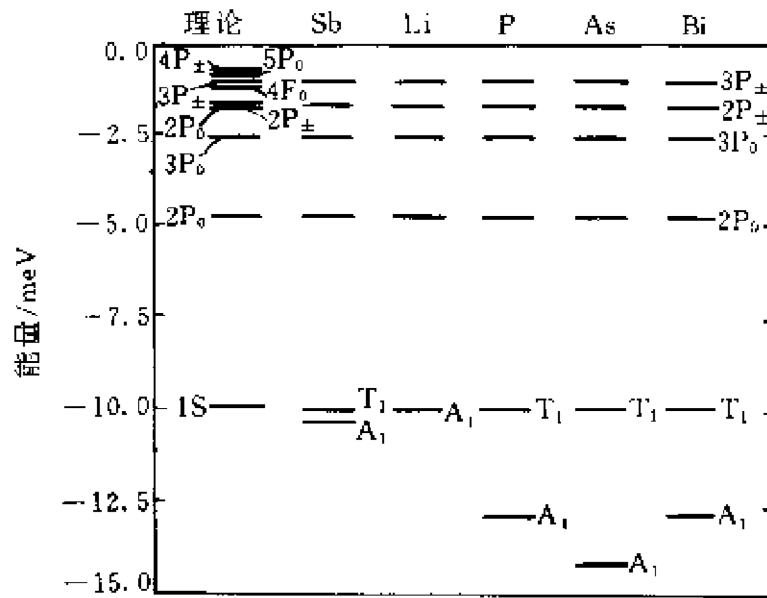


图 2.6　Ge 中施主态能量的实验值和理论值的比较

Ge，Si 的施主态问题作为有效质量理论的直接应用，在 60 年代末、70 年代初成为大量实验和理论工作的主题．一大部分理论工作集中在如何用变分方法（寻找各种各样的变分波函数）更精确地求得施主基态和激发态能量．但后来作者发现[7]，用一组非正交的高斯函数作为基函数，直接求解久期方程，就能按照需要的精度直接求得施主基态和激发态的能量．取基函数

$$\phi = \sum_{ij} C_{ij} f_i(z) g_j(\rho), \qquad (2.4.10)$$

其中 $f_i(z)$ 和 $g_j(\rho)$ 分别是在 z 方向和 xy 平面内的高斯函数．对 S 态，

$$
\begin{cases} f_i(z) = \left(\dfrac{2\alpha_i}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-\alpha_i z^2), \\ g_j(\rho) = \left(\dfrac{2\beta_j}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\beta_j \rho^2), \quad \rho^2 = x^2 + y^2; \end{cases} \tag{2.4.11}
$$

对 P_0 态，

$$
f_i(z) = 2\left(\frac{2\alpha_i^3}{\pi}\right)^{1/4} z\exp(-\alpha_i z^2); \tag{2.4.12}
$$

对 $P_\pm$ 态，

$$
g_j(\rho) = 2\beta_j\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} x\exp(-\beta_j \rho^2). \tag{2.4.13}
$$

方程(2.4.11)～(2.4.13)中的系数是归一化常数，将它们代入有效质量方程(2.4.2)，就得到久期方程

$$
|H_{ij,i'j'} - ES_{ij,i'j'}| = 0, \tag{2.4.14}
$$

其中 $H_{ij,i'j'}$ 和 $S_{ij,i'j'}$ 分别是哈密顿量矩阵元和重叠积分.

解方程(2.4.14)就能得到施主基态和激发态能量，具体计算过程见文献[7]. 取 10 个 α_i 和 10 个 β_j，一共 100 个基函数. 对 $\gamma_c^{1/3}=0.5$，求得 S，P_0 和 $P_\pm$ 态能量示于表 2.1. 可以看到，它们与文献[5]中用复杂的变分方法算得的结果是基本一致的. 这种方法能够将基态和激发态能量($n=1-8$)一次求得，只需几秒钟计算时间. 举这个例子想说明有了计算机以后，以前许多用解析方法解决的问题，用数值方法解决起来更直接、方便. 用高斯函数作基函数，最关键的是求库仑势的矩阵元，这已经在文献[7]的附录中给出.

表 2.1　$\gamma_c^{1/3}=0.5$ 时，施主 S，P_0 和 $P_\pm$ 态的能量（单位 Ry^*）

n	1	2	3	4	5	6	7	8
S	1.7492	0.5423	0.3027	0.2109	0.1894	0.1354	0.1168	0.0882
P_0		0.7214	0.3593	0.2227	0.1527	0.1363	0.1125	0.0902
$P_\pm$		0.3399	0.1782	0.1235	0.1110	0.0859	0.0705	0.0567

2.5 浅受主态

浅受主态的有效质量方程应该由(2.3.24)给出,其中微扰势

$$\delta V = -e^2/\varepsilon_0 r. \tag{2.5.1}$$

这里取与电子能量相反(负能量)的能量坐标,计算得到的受主束缚态位于价带顶以上的能隙中.由(2.3.24)式可见,有效质量方程中的动能项是一个矩阵.在考虑和不考虑有旋轨道耦合效应时,它分别是 4×4 和 3×3 维的,见(2.1.10)和(2.1.16)式.这个方程用变分法求解很复杂,下面介绍由 Baldereschi 提出的张量模型[8].

考虑自旋轨道分裂能量很大的极值情形,假定有效质量参数 $\gamma_2=\gamma_3$,也就是假定空穴能带是各向同性的,这时可以证明价带顶的有效质量哈密顿量为

$$H = \frac{\gamma_1}{2m_0}\left[\boldsymbol{p}^2 - \frac{\zeta}{9}P^{(2)}\cdot J^{(2)}\right] + \delta V, \tag{2.5.2}$$

其中 $\zeta=2\gamma_2/\gamma_1$,$P^{(2)}$和 $J^{(2)}$分别是动量和角动量($J=3/2$)算符的二阶不可约张量.

类似于原子物理学,哈密顿量(2.5.2)中的括号中第二项相当于自旋轨道耦合项,自旋 $J=3/2$.它将角动量 L 与 $L\pm2$ 的类氢杂质态相互耦合,组成一个总角动量 $\boldsymbol{F}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{J}$ 为常数的本征态.例如,最主要的几个受主态波函数的一般形式可写成

$$\begin{cases}\phi(\mathrm{S}_{3/2}) = f_0(r)\left|0,\frac{3}{2},\frac{3}{2},M\right\rangle + g_0(r)\left|2,\frac{3}{2},\frac{3}{2},M\right\rangle,\\[2ex] \phi(\mathrm{P}_{1/2}) = f_1(r)\left|1,\frac{3}{2},\frac{1}{2},M\right\rangle,\\[2ex] \phi(\mathrm{P}_{3/2}) = f_2(r)\left|1,\frac{3}{2},\frac{3}{2},M\right\rangle + g_2(r)\left|3,\frac{3}{2},\frac{3}{2},M\right\rangle,\\[2ex] \phi(\mathrm{P}_{5/2}) = f_3(r)\left|1,\frac{3}{2},\frac{5}{2},M\right\rangle + g_3(r)\left|3,\frac{3}{2},\frac{5}{2},M\right\rangle,\end{cases} \tag{2.5.3}$$

等等. 其中, $|L, J, F, M\rangle$ 中的数字分别代表轨道角动量、“自旋”角动量、总角动量及其在 z 方向分量的量子数. 标著受主态的符号, 例如: $S_{3/2}$, 代表它主要由 $L=0$ 类氢态组成, 总角动量量子数为 3/2. 总角动量量子数 F 满足下列关系:

$$|L-J| \leqslant F \leqslant |L+J|. \tag{2.5.4}$$

将波函数(2.5.3)代入有效质量方程(2.5.2), 利用下式[9]

$$\begin{aligned}&\langle L', J, F, M | P^{(2)} \cdot J^{(2)} | L, J, F, M\rangle \\ &= (-1)^{L+J+F} \begin{Bmatrix} F & J & L' \\ 2 & L & J \end{Bmatrix} \times (J \| J^{(2)} \| J)(L' \| P^{(2)} \| L),\end{aligned} \tag{2.5.5}$$

其中 $(J \| J^{(2)} \| J)$ 和 $(L' \| P^{(2)} \| L)$ 分别是二阶张量算符 $P^{(2)}$ 和 $J^{(2)}$ 的约化矩阵元, 它们已经在文献[8]的附录中给出, 前面的系数是 $6-j$ 符号, 参见文献[9]. 可以得到(2.5.3)式中径向函数 $f_i(r)$ 和 $g_i(r)$ 满足的方程. 例如对 $\phi(S_{3/2})$ 态, $f_0(r)$ 和 $g_0(r)$ 满足的方程为

$$\begin{vmatrix} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \frac{2}{r} - E & -\zeta\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{5}{r}\frac{d}{dr} + \frac{3}{r^2}\right) \\ -\zeta\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right) & \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{6}{r^2} + \frac{2}{r} - E \end{vmatrix} \begin{pmatrix} f_0(r) \\ g_0(r) \end{pmatrix} = 0. \tag{2.5.6}$$

由上面的推导可见, 采用了张量模型, 在各项同性假设下利用了受主态波函数的角度部分的对称性, 最后得到的方程(2.5.6)特别简单, 只与径向 r 有关, 并且只是二维联立方程.

方程(2.5.6)中采用了有效 Ry^* 和 a_B^* 作为能量和长度单位. 解方程得到受主束缚态能量与参量 ζ 的关系, 如图 2.7 所示[8]. 由图可见, 束缚态能量随 ζ 趋于 1 而增大, 趋于无穷. 这是因为当 $\zeta=1$ 时, 有一个价带变成平的, 有效质量趋于无穷, 导致了无穷大的束缚能. 其中有一个态 $2P_{1/2}$ 的束缚能当 $\zeta=1$ 时仍保持有限. 这是因为它与另一个价带, 轻空穴带相联系. 当 $\zeta=1$ 时, 轻空穴带仍

是抛物的.

图 2.8 是不同 ζ 时基态受主波函数 $f_0(r)$ 和 $g_0(r)$ 的空间分布[8]. 由图可见，当 $\zeta=0$ 时，$g_0(r)=0$，受主波函数只包含 $L=0$ 的分量. 随着 ζ 增大，耦合的分量 $g_0(r)$ 逐渐增大，同时，主要的 $L=0$ 分量 $f_0(r)$ 变得更加局域化，向 $r=0$ 收缩.

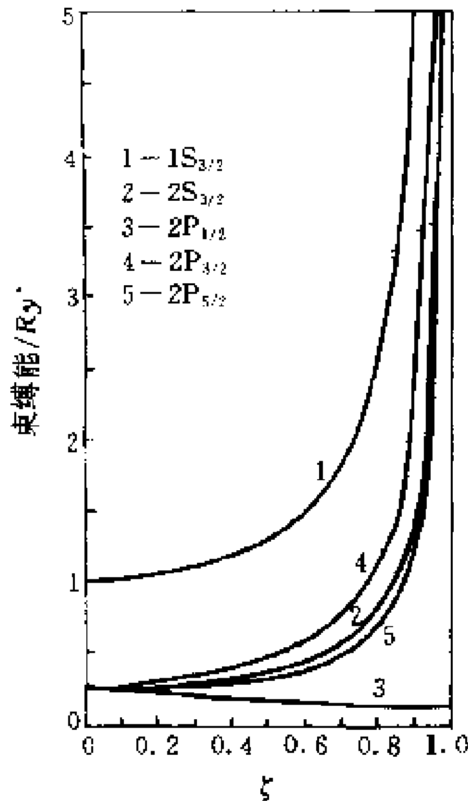


图 2.7 受主束缚态能量 Ry^* 与 ζ 的关系

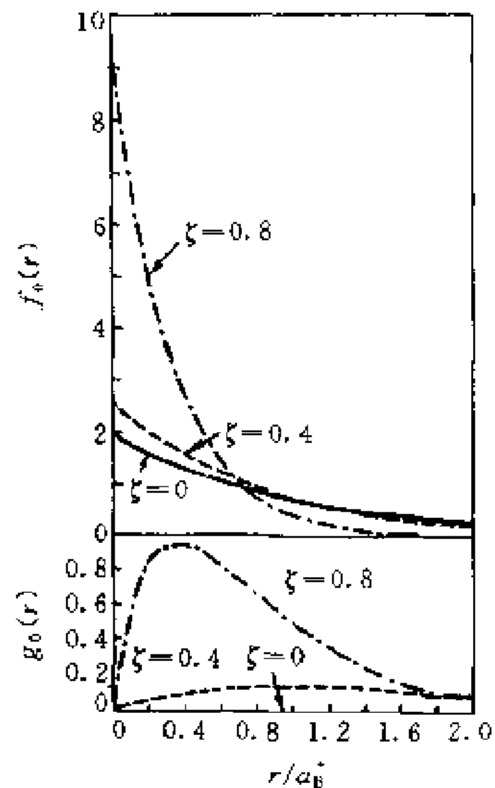


图 2.8 不同 ζ 的受主基态波函数 $f_0(r)$ 和 $g_0(r)$ 的空间分布

2.6 磁场下的有效质量方程

Luttinger 系统地发展了磁场下的有效质量理论[1]. 磁场下的有效质量方程可以由无磁场的有效质量方程(2.3.24)得到，只需将其中动能项 $H_{ij}(\boldsymbol{p})$ 中的动量算符 $\boldsymbol{p}$ 换成 $\boldsymbol{P}=\boldsymbol{p}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}$. 其中 $\boldsymbol{A}$ 是磁场的矢势. 在有磁场的情况下，由于算符 $P_\alpha(\alpha=x,y,z)$ 是非对

易的，

$$[P_x, P_y] = \frac{e}{ic} B_z, \tag{2.6.1}$$

其中方括号表示算符的对易关系. 因此(2.3.25)式中的非对角项，例如 D_{xy} 项应写成

$$D_{XY}^{xy} P_x P_y + D_{XY}^{yx} P_y P_x = N\{P_x P_y\} + \frac{\xi}{2i}\left(\frac{e}{c}\right) B_z, \tag{2.6.2}$$

其中

$$\begin{cases} \{P_x P_y\} = \frac{1}{2}(P_x P_y + P_y P_x), \\ \xi = D_{XY}^{xy} - D_{XY}^{yx}, \end{cases} \tag{2.6.3}$$

ξ 是由磁场引入的非对称常数.

有效质量哈密顿量的动能项矩阵可写为对称和反对称两部分，

$$D = D_s + D_a, \tag{2.6.4}$$

其中 D_s 由(2.3.25)式给出，只要将其中的 $p_\alpha p_\beta$ 换成$\{P_\alpha P_\beta\}$.

$$D_a = \frac{ie\xi}{2c} \begin{vmatrix} 0 & -B_z & B_y \\ B_z & 0 & -B_x \\ -B_y & B_x & 0 \end{vmatrix}. \tag{2.6.5}$$

引入一个自旋等于 1 的自旋矩阵：

$$I_x = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{vmatrix}, \quad I_y = \begin{vmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad I_z = \begin{vmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \tag{2.6.6}$$

它们满足角动量的对易规则，即

$$[I_x, I_y] = iI_z, \quad [I_y, I_z] = iI_x, \quad [I_z, I_x] = iI_y, \tag{2.6.7}$$

以及

$$I_x^2 + I_y^2 + I_z^2 = 2, \tag{2.6.8}$$

对应于自旋为 1. 用刚才定义的矩阵，则 D_s 和 D_a 可以表示为

$$D_s = LP^2 - (L - M)(P_x^2 I_x^2 + P_y^2 I_y^2 + P_z^2 I_z^2) \\ - 2N(\{P_x P_y\}\{I_x I_y\} + \{P_y P_z\}\{I_y I_z\} + \{P_z P_x\}\{I_z I_x\}), \tag{2.6.9}$$

$$D_a = \frac{e}{2c}\xi(I_x B_x + I_y B_y + I_z B_z) = \frac{e}{2c}\xi \boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{B}. \tag{2.6.10}$$

(2.6.10)式的物理意义就相当于一个磁矩为$\frac{e}{2c}\xi \boldsymbol{I}$的玻耳磁子在磁场中的能量分裂.

Luttinger[1]利用群论证明了在四面体点群对称性下,由P_α的二次项和自旋矩阵I_α可能组成的不变量只可能是(2.6.9)和(2.6.10)的形式. 因此它们是普遍的. 在有自旋轨道耦合的情况下,价带项是四重简并的,相应的有效质量哈密顿量矩阵是4×4维的,如(2.1.16)式. 同样也可以从对称性考虑出发,直接得到磁场下的有效质量哈密顿量矩阵. 引入自旋$J=3/2$的"自旋"矩阵

$$\begin{cases} J_x = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} 0 & \sqrt{3}\mathrm{i} & 0 & 0 \\ -\sqrt{3}\mathrm{i} & 0 & 2\mathrm{i} & 0 \\ 0 & -2\mathrm{i} & 0 & \sqrt{3}\mathrm{i} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3}\mathrm{i} & 0 \end{vmatrix}, \\ J_y = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{vmatrix}, \\ J_z = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{vmatrix}. \end{cases} \tag{2.6.11}$$

它们满足(2.6.7)那样的对易规则,以及

$$J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \frac{3}{2}\left(\frac{3}{2} + 1\right) = \frac{15}{4}. \qquad (2.6.12)$$

可以证明，在四面体点群的对称性下，由 P_α 和 J_α 可能组成的不变量为

$$\begin{aligned} D = & \beta_1 P^2 + \beta_2 (P_x^2 J_x^2 + P_y^2 J_y^2 + P_z^2 J_z^2) \\ & + \beta_3 (\{P_x P_y\}\{J_x J_y\} + \{P_y P_z\}\{J_y J_z\} + \{P_z P_x\}\{J_z J_x\}) \\ & + \beta_4 (J_x B_x + J_y B_y + J_z B_z) + \beta_5 (J_x^3 B_x + J_y^3 B_y + J_z^3 B_z). \end{aligned} \qquad (2.6.13)$$

其中最后两项是由磁场引起的反对称项. 与(2.1.16)比较，可以得到 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ 与 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 之间的关系，

$$\beta_1 = \gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2, \quad \beta_2 = -2\gamma_2, \quad \beta_3 = -4\gamma_3. \qquad (2.6.14)$$

β_4 和 β_5 是磁场引入的非对称系数. 通常它们与 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 相比很小，在实际计算中可忽略.

将有效质量哈密顿量写成(2.6.9)(2.6.10)和(2.6.13)形式有一定的方便. 在求磁场下的量子能级时，可以对 P_α 和 J_α 作坐标变换，使它们变换在 z 轴沿磁场方向的新坐标系中，使哈密顿量矩阵简化. 作者将这一理论推广应用至沿(11N)方向衬底上生长的超晶格电子态理论，得到在 z 轴沿生长方向(11N)的空穴有效质量哈密顿量[10]. 这样就可以研究这类超晶格中的空穴子带问题.

研究磁场下的空穴子能带的实验方法有回旋共振和磁光光谱. 用经典理论解释回旋共振实验已经在 2.2 节中给出. 为了说明回旋共振的量子力学解释，考虑电子的回旋共振. 假设电子能带是简单的抛物带，具有各向同性的有效质量 m^*（如 GaAs），则在磁场下，电子的有效质量方程为

$$\left[\frac{1}{2m^*}\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2\right]\phi(r) = E\phi(r). \qquad (2.6.15)$$

假设磁场沿 z 方向，广义动量 $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}$ 满足对易关系(2.6.1). 引入产生和消灭算符

$$a^{\dagger} = \sqrt{\frac{c}{2eB}}(P_x + \mathrm{i}P_y), \quad a = \sqrt{\frac{c}{2eB}}(P_x - \mathrm{i}P_y).$$

(2.6.16)

它们满足对易关系

$$[a, a^{\dagger}] = 1. \tag{2.6.17}$$

如果令谐振子波函数为 u_n,则算符 $a^{\dagger}$ 和 a 具有下列性质,

$$a^{\dagger} a u_n = n u_n, \quad a u_n = \sqrt{n}\, u_{n-1}, \quad a^{\dagger} u_n = \sqrt{n+1}\, u_{n+1}.$$

(2.6.18)

利用算符 a^{+} 和 a 就可以将方程(2.6.15)写成

$$\left[\frac{eB}{m^* c}\left(a^{\dagger} a + \frac{1}{2}\right) + \frac{p_z^2}{2m^*}\right]\phi(\boldsymbol{r}) = E\phi(\boldsymbol{r}). \tag{2.6.19}$$

因此,得到包络函数,

$$\phi(\boldsymbol{r}) = u_n(x, y)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}. \tag{2.6.20}$$

对应的本征能量

$$E_{n,k} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{eB}{m^* c} + \frac{k^2}{2m^*}. \tag{2.6.21}$$

这里和以下都取$\hbar=1$. 电子在 xy 平面内的运动形成朗道能级,对每一个朗道能级,由于电子在磁场(z)方向的运动是自由的,形成一个一维子带. 空穴的情况就比较复杂. 有效质量哈密顿量是一个矩阵,对其中每一个对角项可以写成(2.6.19)的形式. 但是它的非对角项将引起重、轻空穴朗道能级之间耦合,以及不同 n 能级之间的耦合,一般情况只能由数值方法求解. 如果再同时加一个交变电场,它的频率接近于回旋频率$eB/m^* c$,它将引起电子在朗道能级之间的跃迁,产生共振吸收,这就是回旋共振. 在有交流电场存在时,有效质量哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2m^*}\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}'\right)^2, \tag{2.6.22}$$

其中 $\boldsymbol{A}'$是交流电场的矢势,由 $\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}'}{\partial t}$,得到

$$A' = \frac{\mathrm{i}c}{\omega}\boldsymbol{E}. \tag{2.6.23}$$

代入(2.6.22)式，考虑到 $\boldsymbol{E}$ 是小量，只保留到 $\boldsymbol{E}$ 的一次量，得到

$$\begin{cases} H = H_0 + H_1, \\ H_1 = \dfrac{1}{m^*}\sqrt{\dfrac{eB}{c}}\,\dfrac{\mathrm{i}e}{\omega}(a^+ E^- + aE^+) + \dfrac{1}{m^*}p_z\dfrac{\mathrm{i}e}{\omega}E_z, \end{cases} \tag{2.6.24}$$

其中 H_0 是磁场下的 0 级哈密顿量(见(2.6.19)式)，H_1 是交流电场引起的微扰势，

$$E^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(E_x + \mathrm{i}E_y), \quad E^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(E_x - \mathrm{i}E_y). \tag{2.6.25}$$

由(2.6.24)式可见，垂直于磁场的交流电场将引起电子在朗道能级之间跃迁，跃迁的选择定则是

$$\Delta n = \pm 1. \tag{2.6.26}$$

每次跃迁吸收或放出能量 eB/m^*c(取 $\hbar=1$)，这就是回旋共振的能量.

磁光吸收实验是测量在磁场下，电子由价带的朗道能级跃迁到导带的朗道能级所吸收的能量. 由于价带的朗道能级是很复杂的，所以磁光吸收谱的分析也是很复杂的. 假设导带和价带都是简单的抛物带，则由(2.6.21)，导带和价带分别有磁能级

$$\begin{cases} E_n^{\mathrm{c}} = E_0^{\mathrm{c}} + \left(n + \dfrac{1}{2}\right)\dfrac{eB}{m_{\mathrm{e}}^* c} + \dfrac{k^2}{2m_{\mathrm{e}}^*}, \\ E_n^{\mathrm{v}} = E_0^{\mathrm{v}} + \left(n + \dfrac{1}{2}\right)\dfrac{eB}{m_{\mathrm{h}}^* c} + \dfrac{k^2}{2m_{\mathrm{h}}^*}, \end{cases} \tag{2.6.27}$$

其中 E_0^{c} 和 E_0^{v} 分别是导带底和价带顶的能量，m_{e}^* 和 m_{h}^* 分别是电子和空穴的有效质量. 总的波函数应该是它们的包络函数(2.6.20)分别乘以导带底和价带顶的布洛赫函数(见(2.3.13)式). 外加光场引起的微扰哈密顿量[11]

$$H_1 = \frac{eE_0}{m_0}\left(p + \frac{e}{c}A\right) \cdot \frac{e}{2\mathrm{i}\omega}[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}], \quad (2.6.28)$$

其中 E_0 是光(电)场强度,e 是光偏振方向的单位矢量,ω 是光的角频率. 利用一般的半经典辐射理论方法,跃迁概率正比于下列矩阵元的平方,

$$M = \frac{eE_0}{m_0\omega}\left\langle en \left| \left(p + \frac{e}{c}A\right) \cdot e \right| vn' \right\rangle$$

$$= \frac{eE_0}{m_0\omega}\int \phi_{cn}(r)u_c^*(r)\left(p + \frac{e}{c}A\right) \cdot e\phi_{vn'}(r)u_v(r)\mathrm{d}r$$

(2.6.29)

其中 $u_c(r)$ 和 $u_v(r)$ 分别是导带底和价带底的布洛赫函数. 因为包络函数 $\phi_{cn}(r)$、$\phi_{vn'}(r)$ 以及矢势 A 与晶格周期函数相比是缓变的,可以认为它们在一个元胞内是常数. 所以将积分分成 u_c,u_v 对元胞积分和 ϕ_c,ϕ_v 对整个晶体体积积分. 因为两个带的布洛赫函数是正交的,惟一不等于 0 的项为

$$M \approx \frac{eE_0}{m_0\omega}\frac{1}{\Omega}\int_\Omega u_c^* p \cdot eu_v \mathrm{d}r \int_V \phi_{cn}^*(r)\phi_{vn'}(r)\mathrm{d}r$$

$$= \frac{eE_0}{m_0\omega}(p_{cv} \cdot e)\int_V \phi_{cn}^*(r)\phi_{vn'}(r)\mathrm{d}r, \quad (2.6.30)$$

其中 Ω 是元胞体积,V 是晶体体积. 由于一般导带底和价带顶波函数有相反的宇称,所以 p_{cv} 不等于 0. 由(2.6.30)可见,实际上跃迁概率正比于包络函数的重叠积分. 因此在导带和价带都是简单抛物带的情况下,磁光跃迁的选择定则是 $n = n'$,也就是

$$\Delta n = 0 \quad (2.6.31)$$

与回旋共振的跃迁选择定则(2.6.26)不同.

由(2.6.30)式的推导过程可看出,它与具体的微扰量子态包络函数 ϕ_c 和 ϕ_v 无关,因此它适用于任何导带和价带子能级之间的光跃迁,例如:施主态与受主态之间的跃迁,量子阱、超晶格子带之间的跃迁等.

图 2.9 是磁场沿三个方向时 Ge 的空穴回旋共振谱[12]. 为了

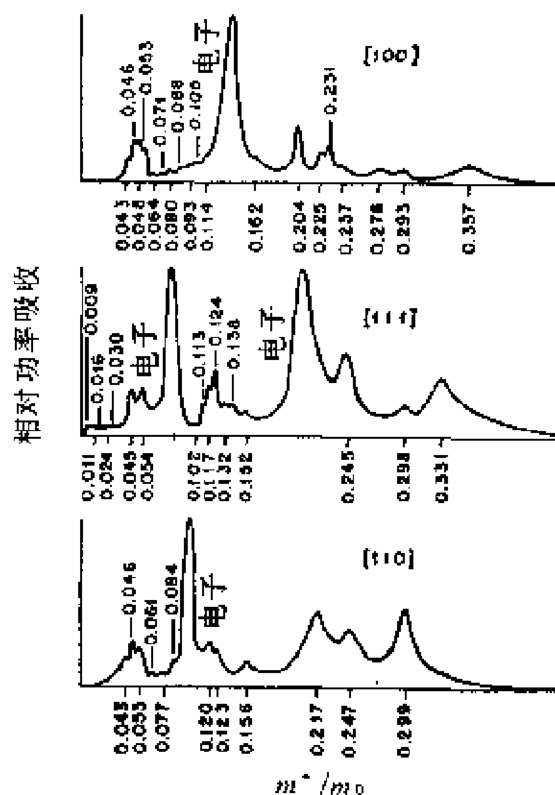


图2.9 磁场沿[100][111][110]方向时Ge的空穴回旋共振谱

观察空穴在朗道能级之间的跃迁，要求热运动的能量与磁能级之差相比很小，也就是 $kT/\hbar\omega_c \ll 1$，所以这实验是在 1.2 K 下进行的. 由图 2.9 可见，空穴回旋共振谱包括了许多的跃迁峰. 这是由于空穴的朗道能级是很复杂的. 磁场下的有效质量方程如(2.6.13)所示，在强自旋轨道分裂情况下，它是一个 4×4 维的联立方程. 朗道能级一共有四组，大致可分为两类，一类(二组)相当于重空穴，间距较小，另一类(二组)相当于轻空穴的，间距较大. 每个能级都包含了重、轻空穴，以及不同 n 量子态的混合，因此跃迁选择定则不是简单的(2.6.26)式. 为了要与实验结果比较，需要用数值方法算出朗道能级和相应的波函数，再计算各能级之间的跃迁矩阵元，和每一个回旋共振跃迁峰的强度. 在文献[14]中作了这样的比较，并定出了 Ge 和 Si 价带的有效质量参量 $\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3$(或者 A,B,C)发现与由经典方法得到的数值，如(2.2.15)式在允许的

实验误差范围内相符.

图 2.10 是 Ge 的磁光吸收谱[13]. 这实验同样是在极低温 1.5 K 下完成的. 用了高分辨率的光谱. 由图 2.10 可见，磁光吸收谱包含了许多吸收峰. 为了要与实验结果比较，同样要计算电子和空穴的朗道能级以及相应的包络函数，再计算它们之间的跃迁矩阵元，以确定可能的允许跃迁，如图 2.11 所示. 电子的朗道能级除了主量子数 n 以外，还有自旋量子数 $m_S=\pm 1/2$. 空穴的朗道能级除了 n 以外，还有自旋量子数 $m_J=\pm 3/2$(重空穴)，$m_J=\pm 1/2$(轻

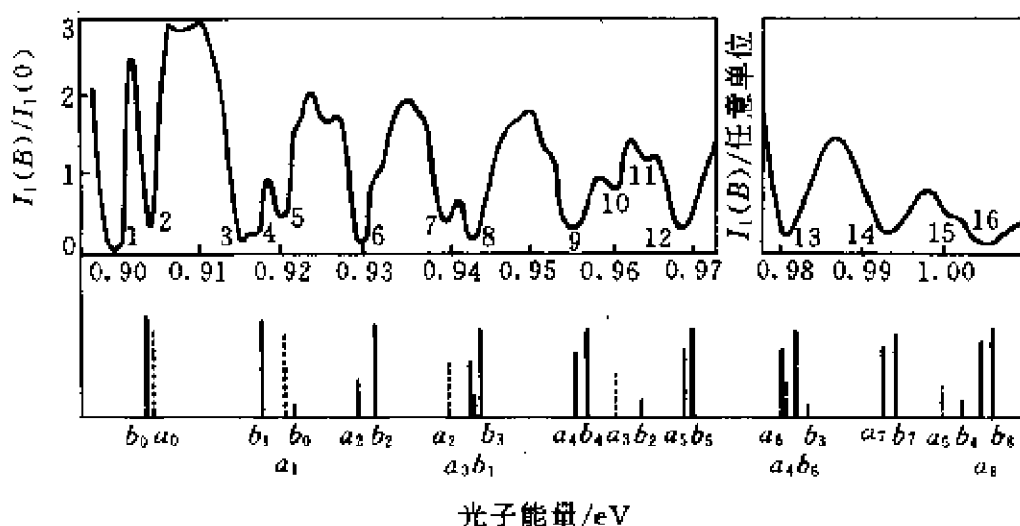


图 2.10 Ge 的磁光吸收谱(E 平行于 B)

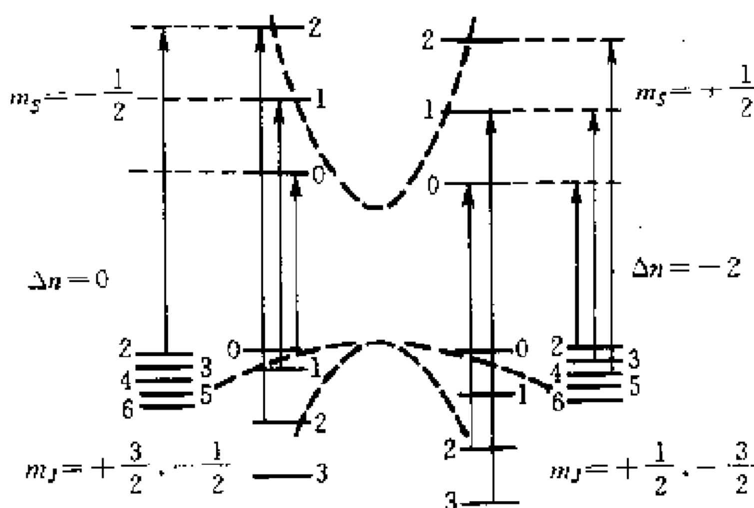


图 2.11 Ge 的电子和空穴的朗道能级以及允许跃迁

空穴). 由于空穴态的包络函数是一个四分量的函数,如果它的主要分量属于某一个量子数为 m_J 的布洛赫态,则认为它具有自旋量子数 m_J. 此外量子数为 n 的态还包含了 $n\pm2$ 的分量. 因此磁光跃迁的选择定则是 $\Delta n=0,\pm2$. 对电场 $\boldsymbol{E}$ 平行于磁场 $\boldsymbol{B}$, $\Delta m=0$, $\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{B}$, $\Delta m=\pm1$. 图 2.10 的下部是理论计算得到的磁光跃迁峰的位置和强度,实线是重空穴跃迁,虚线是轻空穴跃迁,线的长短代表跃迁强度. 由图可见,理论和实验符合得很好.

参考文献

[1] Luttinger J M. *Phys. Rev.*, 1956, **102**: 1030

[2] Dresselhaus G, Kip A F, Kittel C. *Phys. Rev.*, 1955, **98**: 368

[3] Kane E O. *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **1**: 249

[4] Kittel C, Mitchell A H. *Phys. Rev.*, 1954, **96**: 1488

[5] Faulkner R A. *Phys. Rev.*, 1969, **184**: 713

[6] Baldereschi A. *Phys. Rev.*, 1970, **B1**: 4673

[7] Xia J B. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**: 5386

[8] Baldereschi A, Lipari N O. *Phys. Rev.*, 1973, **B8**: 2697

[9] Edmonds A R. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Princeton, 1960

[10] Xia J B. *Phys. Rev.*, 1991, **B43**: 9856

[11] Roth L M, Lax B, Zwerdling S. *Phys. Rev.*, 1959, **114**: 90

[12] Stikler J J, Zeiger H J, Heller G S. *Phys. Rev.*, 1962, **127**: 1077

[13] Zwerdling S, Lax B, Roth L M, et al. *Phys. Rev.*, 1959, **114**: 80

第三章　半导体的晶格振动

3.1　晶体振动的一般理论[1]

半导体中原子的振动除了对晶体的力学,热学和光学性质有决定性的作用以外,还通过与电子的相互作用对晶体的输运,发光以及动力学过程等产生重要的影响.我们可以将晶体看成由 nN 个原子组成的力学系统.其中 n 是每个元胞内的原子数、N 是元胞的数目.因此晶体就有 $3nN$ 个自由度,其中 3 个是平移运动的,剩下 $3nN-3$ 个是线性独立的正则模.由于 N 是一个很大的数目(约 10^{24}),因此需要用一个类似于电子能带那样的函数,也就是振动频率作为布里渊区中波矢 $\boldsymbol{q}$ 的函数来描述这些振动模式.这函数称为晶格振动谱 $\omega(\boldsymbol{q})$.由量子力学,每一个振动模式的能量都是量子化的,量子化的振动模式称为声子,具有能量 $\hbar\omega(\boldsymbol{q})$.

先从经典的观点导出晶体振动运动方程.晶体中原子的位置可以用两个指标 l 和 k 表示,

$$\boldsymbol{r}(lk)=\boldsymbol{r}(l)+\boldsymbol{r}(k), \tag{3.1.1}$$

其中 $\boldsymbol{r}(l)$ 是第 l 个元胞的位置矢量,$\boldsymbol{r}(k)$ 是在一个元胞内第 k 个原子的位置矢量($k=1,2,\cdots,n$).将晶体的势能用对每个原子的位移 $\boldsymbol{u}(lk)$ 作泰勒展开,

$$\begin{aligned}\Phi=\Phi_0&+\sum_{lk\alpha}\Phi_\alpha(lk)u_\alpha(lk)\\&+\frac{1}{2}\sum_{lk\alpha}\sum_{l'k'\beta}\Phi_{\alpha\beta}(lk,l'k')u_\alpha(lk)u_\beta(l'k')+\cdots,\end{aligned} \tag{3.1.2}$$

其中下脚标 α,β 等表示直角坐标系的分量,Φ_0 是静止势能,

$$\begin{cases}\Phi_\alpha(lk) = \dfrac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lk)}\Big|_0, \\ \Phi_{\alpha\beta}(lk,l'k') = \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(lk)\partial u_\beta(l'k')}\Big|_0,\end{cases} \tag{3.1.3}$$

式中的脚标 0 表示在平衡位置. $\Phi_\alpha(lk)$是作用在平衡位置上原子的力,等于零. 因此第一个不等于零的项是 $\Phi_{\alpha\beta}(lk,l'k')$,它表示在原子$(lk)$与$(l'k')$之间的耦合力常数. 由于晶体中原子的位移很小,在(3.1.2)中忽略三次以上的高级项,则得到谐振近似下的哈密顿量

$$H_{ph} = \sum_{lk\alpha} \frac{p_\alpha^2(lk)}{2M_k} + \frac{1}{2}\sum_{lk\alpha}\sum_{l'k'\beta}\Phi_{\alpha\beta}(lk,l'k')u_\alpha(lk)u_\beta(l'k'), \tag{3.1.4}$$

其中 $p_\alpha(lk)$是第(lk)个原子动量的 α 分量,M_k 是它的质量. 由(3.1.4)式可得到运动的哈密顿方程

$$\begin{cases}\dot{u}_\alpha(lk) = \dfrac{\partial H_{ph}}{\partial p_\alpha(lk)} = \dfrac{p_\alpha(lk)}{M_k}, \\ \dot{p}_\alpha(lk) = -\dfrac{\partial H_{ph}}{\partial u_\alpha(lk)} = -\displaystyle\sum_{l'k'\beta}\Phi_{\alpha\beta}(lk,l'k')u_\beta(l'k'),\end{cases} \tag{3.1.5}$$

其中字母上方的"·"表示对时间的微商. 由此求得运动方程

$$M_k\ddot{u}_\alpha(lk) = -\sum_{l'k'\beta}\Phi_{\alpha\beta}(lk,l'k')u_\beta(l'k'). \tag{3.1.6}$$

由于晶体具有平移对称性,原子位移的解可以写成如下形式,

$$u_\alpha(lk) = \frac{1}{\sqrt{M_k}}u_\alpha(k)\exp\{i[\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}(k) - \omega t]\}. \tag{3.1.7}$$

代入方程(3.1.6),得到

$$\omega^2 u_\alpha(k) = \sum_{k'\beta}R_{\alpha\beta}(kk',\boldsymbol{q})u_\beta(k'). \tag{3.1.8}$$

注意到,方程(3.1.8)是一个$3n$ 维的联立方程,$u_\alpha(k)$与 l 无关. 其中 $R_{\alpha\beta}(kk',\boldsymbol{q})$是一个$3n\times3n$ 维厄米矩阵,

$$R_{\alpha\beta}(kk',\boldsymbol{q})=\frac{1}{\sqrt{M_kM_{k'}}}\sum_{l'}\Phi_{\alpha\beta}(lk,l'k')\exp\{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot[\boldsymbol{r}(lk)-\boldsymbol{r}(l'k')]\},\tag{3.1.9}$$

称为动力矩阵. 方程(3.1.8)有解的条件是系数行列式为零,

$$|R_{\alpha\beta}(kk',\boldsymbol{q})-\omega^2\delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'}|=0,\tag{3.1.10}$$

方程(3.1.10)对每个波矢 $\boldsymbol{q}$ 有 $3n$ 个 ω^2 的解,称为晶格振动的色散关系,

$$\omega=\omega_j(\boldsymbol{q}),\quad j=1,2,\cdots,3n.\tag{3.1.11}$$

其中有 3 支是声学振动的,代表整个元胞整体运动的,还有 $3n-3$ 支是光学振动的,代表每一元胞内各原子的相对运动.

由(3.1.3)式,可得到

$$\Phi_{\alpha\beta}(lk,l'k')=\Phi_{\beta\alpha}(l'k',lk).\tag{3.1.12}$$

从而可证明动力矩阵(3.1.9)具有下列性质,

$$\begin{cases}R_{\alpha\beta}(kk',\boldsymbol{q})=R^*_{\beta\alpha}(k'k,\boldsymbol{q}),\\ R_{\alpha\beta}(kk',-\boldsymbol{q})=R^*_{\alpha\beta}(kk',\boldsymbol{q}).\end{cases}\tag{3.1.13}$$

(3.1.13)式表明动力矩阵是厄米的,因此方程(3.1.10)的解是正交、归一和完备的,

$$\begin{cases}\sum\limits_{k\alpha}u^*_\alpha(k|\boldsymbol{q}j)u_\alpha(k|\boldsymbol{q}j')=\delta_{jj'},\\ \sum\limits_{j}u^*_\alpha(k|\boldsymbol{q}j)u_\beta(k'|\boldsymbol{q}j)=\delta_{kk'}\delta_{\alpha\beta}.\end{cases}\tag{3.1.14}$$

由(3.1.14)式可得出

$$\begin{cases}\omega_j(-\boldsymbol{q})=\omega_j(\boldsymbol{q}),\\ u^*_\alpha(k|-\boldsymbol{q}j)=u_\alpha(k|\boldsymbol{q}j).\end{cases}\tag{3.1.15}$$

3.2 共价晶体的力模型[2]

共价晶体,如 Si,Ge 等由同一种原子组成,不带电荷,因此不存在长程的库仑作用. 假定原子间只有最近邻和次近邻原子间有

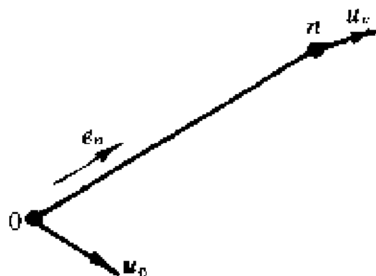


图 3.1 原子的位移和作用力

相互作用，称为力模型. 力模型比较直观，以下较详细地介绍一下. 设原子 0 和原子 n 的位移分别为 $\boldsymbol{u}_0$ 和 $\boldsymbol{u}_n$，由原子 0 指向原子 n 的单位矢量为 $\boldsymbol{e}_n$，如图 3.1 所示. 两原子之间的作用力可分解为，沿两原子连线的方向($\boldsymbol{e}_n$ 方向)的力，称为径向力，和垂直于连线方向的力，称为角向力. 由原子 n 作用到原子 0 上的径向力为

$$\boldsymbol{F}_{0n} = -\alpha[\boldsymbol{e}_n \cdot (\boldsymbol{u}_0 - \boldsymbol{u}_n)]\boldsymbol{e}_n, \tag{3.2.1}$$

角向力为

$$\boldsymbol{F}'_{0n} = -\alpha'[\boldsymbol{e}_n \times (\boldsymbol{u}_0 - \boldsymbol{u}_n)] \times \boldsymbol{e}_n, \tag{3.2.2}$$

其中 α 和 α' 分别为径向力和角向力的力常数. 将两个力相加，得到非中心力

$$\boldsymbol{F}_{0n} = -\alpha'(\boldsymbol{u}_0 - \boldsymbol{u}_n) - (\alpha - \alpha')[\boldsymbol{e}_n \cdot (\boldsymbol{u}_0 - \boldsymbol{u}_n)]\boldsymbol{e}_n. \tag{3.2.3}$$

Ge，Si 等共价晶体是金刚石结构，每个元胞有两个原子，因此动力矩阵(3.1.16)是 6×6 维的. 假定前三维的基是第一个原子的 u_x, u_y, u_z，后三维是第二个原子的 u_x, u_y, u_z，则由立方对称性，动力矩阵具有如下形式：

$$R_{\alpha\beta} = \frac{1}{M}\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} & a_{16} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} & a_{15} & a_{14} & a_{26} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} & a_{16} & a_{26} & a_{14} \\ a_{14}^* & a_{15}^* & a_{16}^* & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{15}^* & a_{14}^* & a_{26}^* & a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{16}^* & a_{26}^* & a_{14}^* & a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{vmatrix}, \tag{3.2.4}$$

其中包含了许多相等的矩阵元，M 是原子质量. 如果只考虑最近邻原子间的非中心力，和次近邻原子间的中心力，则只有三个力常数 $\alpha_1, \alpha_1', \alpha_2$. 可以证明

$$
\begin{cases}
a_{11}=4\beta+4\alpha_2[2S_1^2+(1-2S_1^2)(S_2^2+S_3^2)], \\
a_{22}=4\beta+4\alpha_2[2S_2^2+(1-2S_2^2)(S_1^2+S_3^2)], \\
a_{33}=4\beta+4\alpha_2[2S_3^2+(1-2S_3^2)(S_1^2+S_2^2)], \\
a_{12}=8\alpha_2S_1C_1S_2C_2, \\
a_{13}=8\alpha_2S_1C_1S_3C_3, \\
a_{23}=8\alpha_2S_2C_2S_3C_3, \\
a_{14}=-4\beta(C_1C_2C_3+\mathrm{i}S_1S_2S_3), \\
a_{15}=4\gamma(S_1S_2C_3+\mathrm{i}C_1C_2S_3), \\
a_{16}=4\gamma(S_1C_2S_3+\mathrm{i}C_1S_2C_3), \\
a_{26}=4\gamma(C_1S_2S_3+\mathrm{i}S_1C_2C_3),
\end{cases} \tag{3.2.5}
$$

其中

$$\beta=\frac{1}{3}(\alpha_1+2\alpha_1'),\quad \gamma=\frac{1}{3}(\alpha_1-\alpha_1'), \tag{3.2.6}$$

以及

$$S_\alpha=\sin\frac{q_\alpha a}{2},\quad C_\alpha=\cos\frac{q_\alpha a}{2}. \tag{3.2.7}$$

α 代表 x,y,z 方向三个分量，a 是二分之一的晶格常数.

由运动方程(3.1.6)可看出，方程的右端就相当于所有原子作用在原子(lk)上的作用力. 所以

$$F_\alpha(lk,l'k')=-\sum_\beta \Phi_{\alpha\beta}(lk,l'k')u_\beta(l'k'). \tag{3.2.8}$$

结合(3.2.3)和(3.2.8)式，可以很容易地证明(3.2.5)式，类似于紧束缚方法中求紧束缚哈密顿量矩阵元. 例如

$$
\begin{aligned}
a_{11}=&\ 4\alpha_1'+\frac{4}{3}(\alpha_1-\alpha_1')+\frac{\alpha_2}{2}[(1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(q_1+q_2)a})+(1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(-q_1+q_2)a}) \\
&+(1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(-q_1-q_2)a})+(1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(q_1-q_2)a})+(1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(q_1+q_3)a}) \\
&+(1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(-q_1+q_3)a})+(1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(-q_1-q_3)a})+(1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(q_1-q_3)a})] \\
=&\ 4\beta+2\alpha_2[2-\cos q_1a\cos q_2a-\cos q_1a\cos q_3a] \\
=&\ 4\beta+4\alpha_2[2S_1^2+(1-2S_1^2)(S_2^2+S_3^2)].
\end{aligned} \tag{3.2.9}
$$

其他矩阵元可以用类似的方法证明. 利用动力矩阵，可以计算在布

里渊区各特殊点上的振动频率.

在 Γ 点，动力方程可简化为 3 个相同的 2×2 维的久期方程

$$\begin{vmatrix} 4\beta/M-\omega^2 & -4\beta/M \\ -4\beta/M & 4\beta/M-\omega^2 \end{vmatrix}=0. \tag{3.2.10}$$

得到两个解，每一个是三重简并的，

$$\omega^2=0,\quad \omega^2=8\beta/M. \tag{3.2.11}$$

共价晶体 Ge 的晶格振动谱如图 3.2 所示[6]. 一共有六支，上面三支是光学振动，下面三支是声学振动. 每种振动包括了一支纵振动，两支横振动，分别对应于原子位移方向平行和垂直于波传播方向($\boldsymbol{q}$ 方向). 这 6 支分别用 LO，TO，LA 和 TA 表示. 所以在 Γ 点，$\omega^2=0$ 和 $8\beta/M$ 分别是声学支和光学支的频率. 在 X 点，$q_1=\dfrac{\pi}{a}$，$q_2=q_3=0$ 可以求得纵光学、声学支的频率

$$\omega_{\mathrm{LO}}^2=\omega_{\mathrm{TO}}^2=\frac{4\beta+8\alpha_2}{M}, \tag{3.2.12}$$

和横光学、声学支频率

$$\omega_{\mathrm{TO}}^2=\frac{4(\beta+\alpha_2+\gamma)}{M},\quad \omega_{\mathrm{TA}}^2=\frac{4(\beta+\alpha_2-\gamma)}{M}. \tag{3.2.13}$$

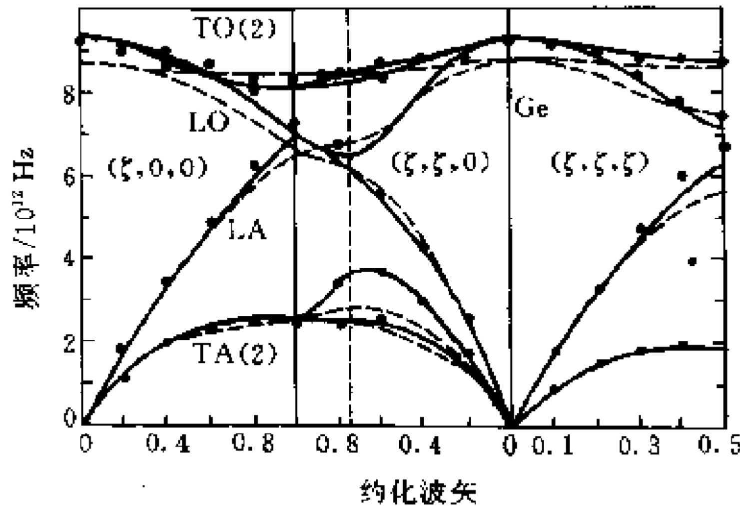


图 3.2 Ge 的晶格振动谱

由图 3.2 可见，当 q 趋于零时，纵和横声学支的频率基本上随 q 线性变化，它们的斜率与材料的弹性常数 C_{11}，C_{12}，C_{44} 有关。$(\zeta,0,0)$ 轴上，$q_1 \neq 0$ 很小，$q_2 = q_3 = 0$，且有

$$S_1 \approx \frac{q_1 a}{2}, \quad S_2 = S_3 = 0,$$

$$C_1 \approx 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{q_1 a}{2}\right)^2, \quad C_2 = C_3 = 1.$$

求得纵声学支频率

$$\omega_{LA}^2 = \frac{2\alpha_2 + \beta/2}{M}(qa)^2, \tag{3.2.14}$$

声速

$$v_s = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}, \quad \rho = \frac{M}{a^3}, \tag{3.2.15}$$

ρ 是密度. 由此得到

$$C_{11} = \frac{\beta + 4\alpha_2}{2a}. \tag{3.2.16}$$

对横声学波，可以证明

$$C_{44} = \frac{\beta[1 - (\gamma/\beta)^2] + 2\alpha_2}{2a}. \tag{3.2.17}$$

如取 $\boldsymbol{q}$ 沿[110]方向趋于零，则可证明

$$C_{12} = \frac{2\gamma - \beta + 2\alpha_2}{2a}. \tag{3.2.18}$$

方程(3.2.16)～(3.2.18)建立了材料的弹性常数与力模型中的力常数 α_1，α_1'，α_2 之间的关系.

力模型是一个简化的模型，它只能给出共价晶体晶格振动谱的一个定性的描述. 在一般的固体物理教科书中都有一维原子链的力模型介绍，这里介绍的是在实际的三维晶格中力模型怎样工作的. 例如：Si 的相对原子质量为 28.09，原子质量 $M = 28.09 \times 1.660 \times 10^{-24}\,\mathrm{g} = 46.63 \times 10^{-24}\,\mathrm{g}$. Γ 点光学支频率

$$\nu_{LO} = \frac{\omega_{LO}}{2\pi} = 15.2 \times 10^{12}\,\mathrm{s}^{-1}.$$

由(3.2.11)式可求得，$\beta=\frac{M}{2}(\pi\nu_{LO})^2=53.1$ N/m. 由 X 点的纵光学、声学支频率 $\nu_{LO,LA}=11.9\times10^{12}$ s^{-1}，由(3.2.13)可求得 $\alpha_2=6.0$ N/m. 再代入(3.2.17)式可求得 $C_{11}=14.2\times10^{10}$ Pa. C_{11}的实验值是 16.6×10^{10} Pa.

3.3 壳模型和键电荷模型

对一般的化合物半导体晶体，由于组成晶体的原子带有一定的电荷，因此光考虑原子之间的短程弹性力相互作用是不够的，需要考虑带电原子之间的长程库仑相互作用.

首先考虑硬离子模型. 假定原子是带有一定正或负电荷的硬离子，则动力矩阵可写成下列形式：

$$R' = R + ZCZ, \tag{3.3.1}$$

其中

$$R_{\alpha\beta}(kk',\boldsymbol{q}) = \sum_{l'}\Phi_{\alpha\beta}(lk,l'k')\exp\{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot[\boldsymbol{r}(lk)-\boldsymbol{r}(l'k')]\} \tag{3.3.2}$$

是短程力的动力矩阵. 注意它与(3.1.9)中定义的动力矩阵相差一个质量因子. (3.3.1)中的 C 称为库仑矩阵，它的矩阵元为

$$z_k z_{k'} C_{\alpha\beta}(kk',\boldsymbol{q}) = \sum_{l'}\Phi^{c}_{\alpha\beta}(lk,l'k')\exp\{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot[\boldsymbol{r}(lk)-\boldsymbol{r}(l'k')]\}. \tag{3.3.3}$$

z_k 是第 k 点原子所带的有效电荷. Kellermamn[3]给出了库仑矩阵形式，具体的计算结果不再给出. 在 $\boldsymbol{q}=0$ 的特殊情况($\boldsymbol{q}=q\times\boldsymbol{i}\to0$)，仅有的非零库仑矩阵为

$$\begin{cases} C_{xx}(kk,0) = C_{xx}(kk',0) = \dfrac{8\pi}{3}\cdot\dfrac{e^2}{\Omega}, \\ C_{yy}(kk,0) = C_{yy}(kk',0) = C_{zz}(kk,0) \\ \qquad = C_{zz}(kk',0) = -\dfrac{4\pi}{3}\cdot\dfrac{e^2}{\Omega}, \end{cases} \tag{3.3.4}$$

其中 Ω 是元胞体积，将它们代入动力方程

$$M\omega^2 u = Ru + ZCZu, \tag{3.3.5}$$

其中 M 是质量矩阵，Z 是电荷矩阵. 假设晶体中两原子的质量分别为 M_1 和 M_2，有效电荷为 $\pm z$，则可得到 3 个类似于(3.2.10)的久期方程. 求得 q 趋于零时，LO 模和 TO 模的频率分别为

$$\begin{cases} \omega_{LO}^2 = \dfrac{1}{\mu_M}\left[4\beta + \dfrac{8\pi}{3}\left(\dfrac{e^2 z^2}{\Omega}\right)\right], \\ \omega_{TO}^2 = \dfrac{1}{\mu_M}\left[4\beta - \dfrac{4\pi}{3}\left(\dfrac{e^2 z^2}{\Omega}\right)\right], \end{cases} \tag{3.3.6}$$

其中

$$\mu_M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \tag{3.3.7}$$

是两原子的折合质量.

由(3.3.6)式可见，化合物半导体和元素半导体声子谱的最大差别是当 $q=0$ 时，对前者，LO 模和 TO 模的频率是不同的，$\omega_{LO} > \omega_{TO}$，而对后者，两者频率是相等的. 这是库仑相互作用引起的. 图 3.3 就是 GaAs 的声子谱[7]. 由图可见，在 $q=0$，LO 和 TO 频率是不相等的.

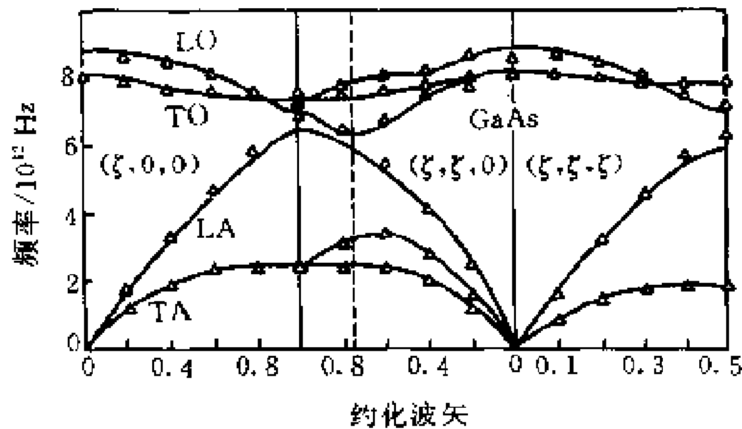


图 3.3 GaAs 的晶格振动谱

力模型和硬离子模型只能给出半导体晶格振动谱定性的描述，在一些细节上与实验结果符合的不好. 为此，Cochran[4]提出了

一个壳模型，如图 3.4 所示. 其中实线圆表示原子，虚线圆表示周围价电子形成的壳，它可以相对于原子运动. 原子和壳分别带电荷 $x_k e$ 和 $y_k e$($z_k e = x_k e + y_k e$). 它们之间的相互作用有短程力相互作用 R，壳之间相互作用 S，一个原子和另一个原子的壳相互作用 T. 将壳位移用它引起的偶极矩 $\boldsymbol{p}$ 表示，则在谐振近似下，有效势能是动力变量的二次式，

$$\Phi = \frac{1}{2}\boldsymbol{u} \cdot R' \cdot \boldsymbol{u} + \frac{1}{2}\boldsymbol{p} \cdot S' \cdot \boldsymbol{p} + \boldsymbol{u} \cdot T' \cdot \boldsymbol{p}, \quad (3.3.8)$$

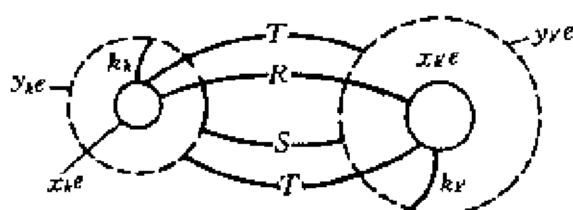


图 3.4　描述相邻原子间相互作用的壳模型

其中每一个动力矩阵 R'，S' 和 T' 都包含了短程和库仑相互作用两部分，即

$$R' = R + ZCZ, \quad S' = S + YCY, \quad T' = T + YCZ. \quad (3.3.9)$$

原子的运动方程是

$$M\omega^2 \boldsymbol{u} = R'\boldsymbol{u} + T'\boldsymbol{p}, \quad (3.3.10)$$

偶极矩的运动方程是

$$0 = T'^{+}\boldsymbol{u} + S'\boldsymbol{p}, \quad (3.3.11)$$

其中忽略了壳的质量(绝热近似). 消去 $\boldsymbol{p}$，就得到壳模型的晶格动力方程

$$M\omega^2 \boldsymbol{u} = (R' - T' \cdot S^{-1} \cdot T'^{+}) \cdot \boldsymbol{u}. \quad (3.3.12)$$

对于共价晶体，取离子电荷 $z=0$，则得到形变偶极模型[5]，

$$M\omega^2 \boldsymbol{u} = (R - T(S + YCY)^{-1}T^{+})\boldsymbol{u}. \quad (3.3.13)$$

尽管原子不带电荷，但在晶格振动下，还会产生由价电子相对运动产生的偶极相互作用. 图 3.2 中的虚线就是壳模型计算的 Ge 的

晶格振动谱．它比单纯的力模型与实验符合好得多．由图 3.2 和图 3.3可见，半导体，特别是共价半导体的晶格振动谱有一个特点，就是横声学支(TA)在 q 偏离原点时很快地变平．它在 X 点 $(q_x=\pi/a)$ 的频率小于由力模型根据弹性常数所预言的值，如(3.2.13)式．Weber 根据共价晶体的特点，提出了绝热键电荷模型[6]，如图 3.5所示，其中大圆代替离子，小圆代表由价电子形成的键电荷．如果每个离子对每个共价键贡献 $-Ze/2$ 的电荷，则每个键带电荷 $-Ze$，离子带正电荷 $2Ze$．对于共价晶体键电荷位于两个原子连线的中点，对于化合物晶体，则偏向于 V 组原子(负离子)．这样类似于壳模型(见图 3.4)，就有离子-离子，离子-键电荷，以及键电荷-键电荷之间的相互作用，也是分别用动力矩阵 R，T 和 S 表示，它们同样也包括了短程和长程库仑作用两部分，如(3.3.9)式所示．同样也假定键电荷的质量为零(绝热近似)，最后就得到形式上与(3.3.12)式相同的晶格动力方程．与壳模型不同的是壳的静止坐标是在原点上，而键电荷的静止坐标是两原子连线的中点上，因此计算动力矩阵的方法和所取参数值都不一样．

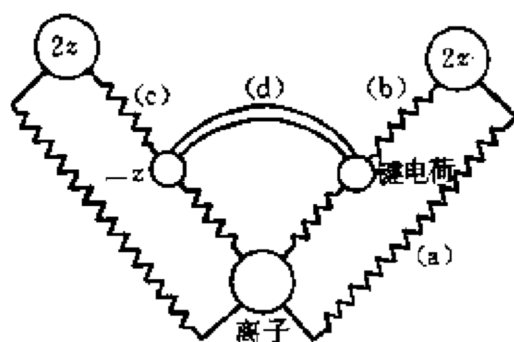


图 3.5　键电荷模型的示意图

为了说明键电荷模型的优点，考虑如图 3.6 所示的一维原子链的键电荷模型．离子和键分别带电荷 $+Ze$ 和 $-Ze$．只考虑短程相互作用，离子-键和键-键之间的力常数分别用 f 和 f' 表示．用 u 和 v 分别表示离子和键的位移，则运动方程可写为

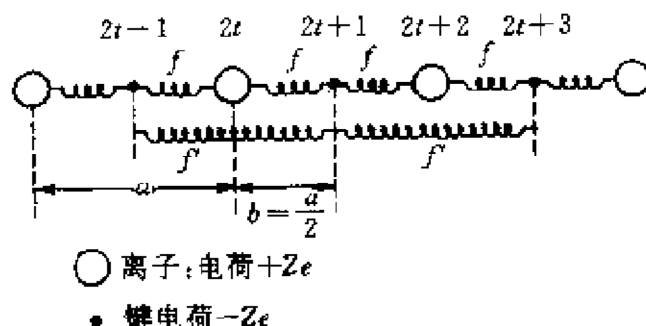


图 3.6 一维原子链的键电荷模型

$$\begin{cases} M\ddot{u}_{2t}=f(v_{2t+1}+v_{2t-1}-u_{2t}), \\ M_c\ddot{v}_{2t+1}=0=f(u_{2t+2}+u_{2t}-v_{2t+1}) \\ \qquad\qquad +f'(v_{2t+3}+v_{2t-1}-v_{2t+1}). \end{cases} \tag{3.3.14}$$

其中 M_c 为键的质量，等于零.

类似于(3.1.7)式，一维情况下原子位移可写成

$$\begin{cases} u_{2t}=\eta\exp[i(2tbq-\omega t)], \\ v_{2t+1}=\xi\exp[i((2t+1)bq-\omega t)], \end{cases} \tag{3.3.15}$$

其中 b 是原子与键之间的距离($b=a/2$). 将(3.3.15)式代入方程(3.3.14)，就得到

$$\begin{cases} M\omega^2\eta=2f(\eta-\xi\cos qb), \\ f(\eta\cos qb-\xi)+f'\xi(\cos 2qb-1)=0. \end{cases} \tag{3.3.16}$$

求得频率

$$\omega^2(q)=\frac{2f}{M}\frac{(f+2f')\sin^2(qa/2)}{f+2f'\sin^2(qa/2)}. \tag{3.3.17}$$

当 $q\ll\pi/a$ 时，就得到

$$\omega^2(q)=\frac{a^2}{2M}(f+2f')q^2=\frac{C}{\rho}q^2, \tag{3.3.18}$$

其中 C 是弹性常数，ρ 是原子密度，因此 $C=(a/2)(f+2f')$. 保持 C 不变，取不同的 f'/f 比值，由(3.3.17)式计算得到的 $\omega(q)$ 作为 q 的函数如图 3.7 所示. 由图可见，当 f'/f 不等于零，振动谱线当 q 趋于 π/a 时就变平、变低. f'/f 越大频率就越低. 因为弹性常数

C 不变，因此 $f \approx C/(1+2f'/f)$. 当 f'/f 越大，f 就越小. 由(3.3.17)式，当 $q \to \pi/a$ 时，$\omega^2(q) \approx 2f/M$，频率就变小. 这表示离子与键之间的耦合变成很小，好像是一个完全刚性的晶格在振动. 而在 $q \approx 0$ 时由(3.3.18)式可见，晶格振动频率基本由键-键相互作用 f' 决定.

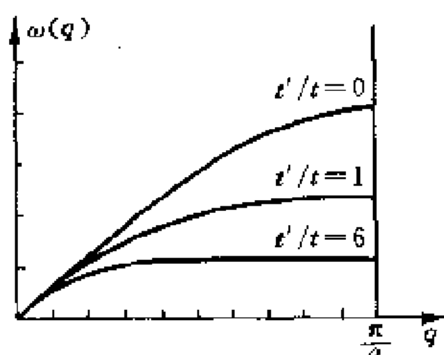


图 3.7　由一维原子链的键电荷模型得到的晶格振动谱，不同的曲线表示 f'/f 取不同值的结果

图 3.2 中的实线是 4 参量的键电荷模型计算得到的 Ge 的晶格振动谱[6]. 图 3.3 中的实线是由 6 参量的键电荷模型计算得到的 GaAs 的晶格振动谱[7]. 由图可见，它们与实验都符合得很好.

3.4　光学振动模与电场相互作用的唯象理论

在长波长极限下($q \to 0$)半导体的光学振动模对应于两类原子相对地同相地振动. 在离子晶体中这样的运动与强的电偶极矩相联系，因而能和频率与振动频率相近的电场相互作用.

黄昆[8,9]给出了描述长波长极限下离子晶体中光学振动模与电场相互作用的唯象理论. 设两类原子的相对位移矢量为 $\boldsymbol{u}$，定义约化位移矢量

$$\boldsymbol{w} = \left(\frac{\mu}{\Omega}\right)^{1/2} \boldsymbol{u}, \tag{3.4.1}$$

其中 μ 是两原子的约化质量，Ω 是元胞体积，则离子极化运动方程

可写为

$$\ddot{\boldsymbol{w}} = b_{11}\boldsymbol{w} + b_{12}\boldsymbol{E}, \tag{3.4.2}$$

$$\boldsymbol{p} = b_{21}\boldsymbol{w} + b_{22}\boldsymbol{E}, \tag{3.4.3}$$

其中 $\boldsymbol{E}$ 是电场，$\boldsymbol{p}$ 是单位体积的偶极矩，满足

$$\boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{p} = \boldsymbol{D} = \varepsilon\boldsymbol{E}, \tag{3.4.4}$$

b_{11}代表了力常数，$b_{12}=b_{21}$是有效离子电荷，b_{22}是极化率，ε 是介电响应函数. 假定 $\boldsymbol{w}, \boldsymbol{E}, \boldsymbol{p}$ 都以角频率 ω 振动，则方程(3.4.2)简化为

$$-\omega^2\boldsymbol{w} = b_{11}\boldsymbol{w} + b_{12}\boldsymbol{E}. \tag{3.4.5}$$

由方程(3.4.3)和(3.4.5)中消去 $\boldsymbol{w}$，就可得到

$$\boldsymbol{p} = \left(b_{22} - \frac{b_{12}b_{21}}{b_{11} + \omega^2}\right)\boldsymbol{E}, \tag{3.4.6}$$

再代入(3.4.4)式，得到介电响应函数

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\left(b_{22} - \frac{b_{12}b_{21}}{b_{11} + \omega^2}\right). \tag{3.4.7}$$

此外有红外色散公式

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}, \tag{3.4.8}$$

其中 ω_0 是色散频率，ε_0 是静态介电常数，$\varepsilon_\infty = n^2$ 是高频介电常数. 将(3.4.7)式和(3.4.8)式比较，就可以得到

$$\begin{cases} b_{11} = -\omega_0^2, \\ b_{12} = b_{21} = \omega_0[(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/4\pi]^{1/2}, \\ b_{22} = (\varepsilon_\infty - 1)/4\pi. \end{cases} \tag{3.4.9}$$

因为晶体是电中性的，利用高斯定律

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D} = \nabla \cdot (\boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{p}) = 0. \tag{3.4.10}$$

由(3.4.3)式可以得到

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = \frac{-4\pi b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \nabla \cdot \boldsymbol{w}. \tag{3.4.11}$$

晶格振动包括横波 $\boldsymbol{w}_\perp$ 和纵波 $\boldsymbol{w}_{/\!/}$ 两部分，横波 $\boldsymbol{w}_\perp$ 是个旋量，它满足

$$\nabla \cdot \boldsymbol{w}_{\perp} = 0, \tag{3.4.12}$$

纵波 $\boldsymbol{w}_{/\!/}$是个非旋量，满足

$$\nabla \times \boldsymbol{w}_{/\!/} = 0. \tag{3.4.13}$$

而电场 $\boldsymbol{E}$ 也是非旋量，因此得

$$\ddot{\boldsymbol{w}}_{\perp} = b_{11}\boldsymbol{w}_{\perp} \tag{3.4.14}$$

$$\ddot{\boldsymbol{w}}_{/\!/} = \left(b_{11} - \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}}\right)\boldsymbol{w}_{/\!/} = -\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\right)\omega_0^2\boldsymbol{w}_{/\!/} \tag{3.4.15}$$

由此得到横波和纵波的频率分别为

$$\omega_{\perp} = \omega_0, \tag{3.4.16}$$

$$\omega_{/\!/} = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\right)^{1/2}\omega_0 = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\right)^{1/2}\omega_{\perp}. \tag{3.4.17}$$

在离子晶体中长波长极限下纵光学支和横光学支振动频率的差别是由于纵振动引起了晶体的极化，而横振动则没有. 关系式(3.4.17)也称为 Lyddane-Sachs-Teller 关系，简称 LST 关系.

介电响应函数 ε(见 3.4.8 式)随频率 ω 的变化如图 3.8 所示. 由图可见，$\varepsilon(\omega)$在 $\omega_{TO}<\omega<\omega_{LO}$的范围内有一个大的变化，它将对这个频率范围(红外)内离子晶体的光学性质有重大的影响.

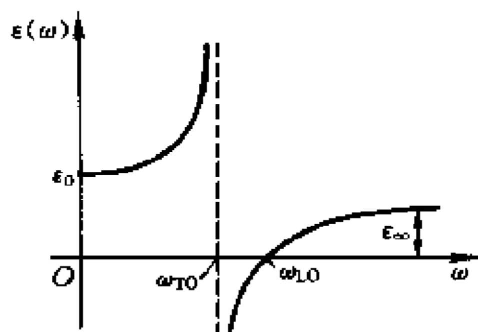


图 3.8 介电响应函数 ε 与频率 ω 的关系

晶体的光学折射率

$$N = \sqrt{\varepsilon(\omega)}, \tag{3.4.18}$$

和反射系数

$$R = \left|\frac{N-1}{N+1}\right|^2. \tag{3.4.19}$$

由(3.4.8),(3.4.18)和(3.4.19)式得到反射系数与频率 ω 关系如图 3.9 所示[10].当阻尼因子 γ 为零时,在频率 $\omega_{TO}<\omega<\omega_{LO}$ 范围内,$\varepsilon(\omega)<0$, N 是纯虚数,因此 $R=1$,反射系数达到 100%.

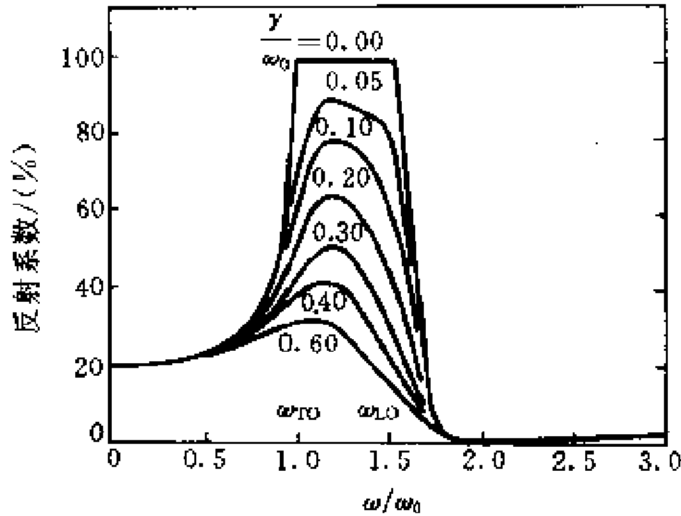


图 3.9 不同阻尼因子下的反射系数与频率的关系

实验测得 AlSb 晶体的红外反射谱如图 3.10 所示[11],在该频率范围内反射系数为 90%左右,不是理想的 100%.这是因为晶格振动不是严格谐振的,它将包括高次振动引起的阻尼项.为了考虑

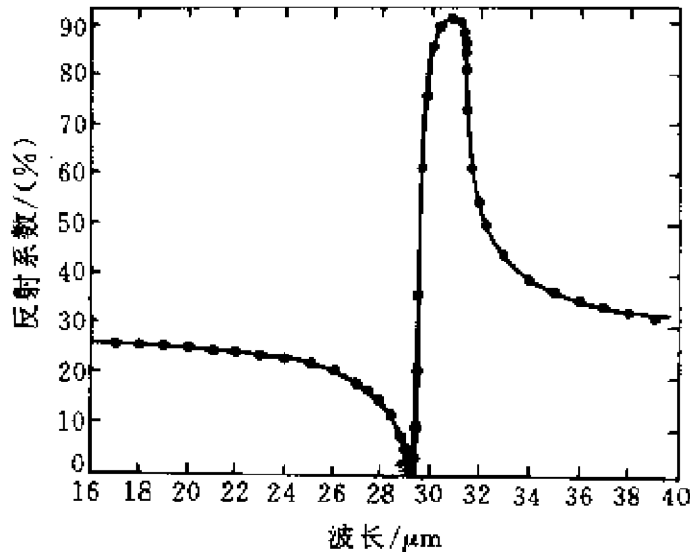


图 3.10 AlSb 晶体的红外反射谱

这阻尼项可以将方程(3.4.2)改写成

$$\ddot{w} = b_{11}w - \gamma\dot{w} + b_{12}\boldsymbol{E}. \tag{3.4.20}$$

阻尼力总是与速度方向相反，与速度绝对值成正比. 同样可求得类似于(3.4.7)式的介电响应函数，只需将其中的 b_{11} 换成 $b_{11}-\mathrm{i}\omega\gamma$，得到

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + \mathrm{i}\gamma\omega/\omega_0^2}. \tag{3.4.21}$$

$\varepsilon(\omega)$变成复数，折射率也是复数

$$N = n + \mathrm{i}\kappa = \sqrt{\varepsilon(\omega)}. \tag{3.4.22}$$

κ 称为消光系数，反射系数为

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}. \tag{3.4.23}$$

由(3.4.21)～(3.4.23)式求得的对不同阻尼因子 γ 时的反射系数与频率关系如图 3.9 所示. 由图可见，在 $\omega_{\mathrm{TO}}<\omega<\omega_{\mathrm{LO}}$频率范围内随着阻尼因子 γ 的增大反射系数由理想的 100%逐渐减小，更符合于实验结果. 另一方面，由实验测得的反射谱可以利用以上公式反推出阻尼因子，以及折射率 n 和消光系数 κ 与频率的关系.

参 考 文 献

[1] Maradudin A A. *Dynamical Properties of Solids*, Vol. 1. Ed. Horton G K, Maradudin A A. Amsterdam. North-Holland, 1974

[2] de Launay J. in *Solid State Physics*, Vol. 2. Ed. Ehrenreich, et al. New York: Academic, 1956. 219

[3] Kellermann E W. *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*. 1940, **A238**: 513

[4] Cochran W. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **2**: 495

[5] Hardy J R. *Phil. Mag.*, 1959, **4**: 1278

[6] Weber W. *Phys. Rev. Lett.*, 1974, **33**: 371

[7] Rustagi K L, Weber W. *Solid State Commun*, 1976, **18**: 673

[8] Huang K. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1951, **A208**: 352

[9] Born M, Huang K. *Dynamic Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1954. 82

[10] Mitra S S. in *Optical Properties of Solids*. Eds: Nudelmans S, Mitra S S. New York: Plenum Press, 1969. 333
[11] Turner W J, Reese W E. *Phys. Rev.*, 1962, **127**: 126

第四章　半导体中电子散射理论

4.1　载流子的散射

半导体输运性质的测量，例如：电导率、迁移率、霍尔系数等在目前来说已经不很困难，但是要解释它们却是一件难事．因为它涉及到材料几乎所有的物理性质：能带结构、电子统计、杂质、晶格缺陷、晶格振动，等等．物理分析需要同时考虑这些因素，最后往往还忽略了一个重要的因素．有一种看法认为对直流迁移率的理论解释等价于光学中线宽的定量描述，这种工作甚至在今天对固体物理学家也是一种挑战和冒险．但是输运是半导体的基本性质，它是大多数半导体应用的基础，我们首先从研究半导体中电子散射的机构开始．

固体中电子怎么会受到散射？由经典力学出发，很自然地认为电子既然在固体中运动于密集的原子之间，那么电子将不断地和原子碰撞而遭受散射．这种理论与实验结果不符．自从量子力学发现以来，固体中电子的散射问题才真正解决．按照量子力学，如果原子严格地位于它的周期位置上，并且没有热运动，则电子将以布洛赫波的形式在晶体中自由运动，不受到任何散射．如果有任何的一种因素破坏了理想的周期场，如杂质、缺陷的引入，原子本身的热运动，也就是晶格振动，则将引起电子的散射．周期场的破坏可以用一个微扰势来描述：

$$\Delta V(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}) - V_0(\boldsymbol{r}), \qquad (4.1.1)$$

其中 V_0 是严格的周期势．微扰势 ΔV 将会引起电子由波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的布洛赫态散射至 $\boldsymbol{k}'$ 的布洛赫态，它的散射概率为

$$W(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\int \psi_{k'}^{*}(\boldsymbol{r})\Delta V(\boldsymbol{r})\psi_{k}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right|^{2}, \qquad (4.1.2)$$

其中 $\psi_k(\boldsymbol{r})$是波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的布洛赫函数.

在描述电子对外场的响应时,最重要的物理量是动量弛豫时间 τ 和能量弛豫时间 τ_E. 考虑电子动量的 x 方向分量的变化率

$$\frac{\mathrm{d}k_x}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{V}{8\pi^3}\right)\int W(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})(k_x - k_x')k'^2\mathrm{d}k'\sin\theta'\mathrm{d}\theta'\mathrm{d}\varphi', \qquad (4.1.3)$$

其中 θ',φ'表示 $\boldsymbol{k}'$相对于 $\boldsymbol{k}$ 的极角,V 是体积. 如果同时用 θ,φ 表示 x 轴相对于 $\boldsymbol{k}$ 的极角,则 $\boldsymbol{k}'$与 x 轴的夹角 Θ 满足下列关系:

$$\cos\Theta = \cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi - \varphi'). \qquad (4.1.4)$$

将(4.1.4)式代入(4.1.3)式,对 φ' 积分,得到

$$\frac{\mathrm{d}k_x}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{V}{4\pi^2}\right)k_x\int W(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})(1 - \cos\theta')k'^2\mathrm{d}k'\sin\theta'\mathrm{d}\theta'. \qquad (4.1.5)$$

同样可得到电子动量沿 y 方向和 z 方向分量的变化率,写成矢量形式:

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{V}{4\pi^2}\right)\boldsymbol{k}\int W(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})(1 - \cos\theta')k'^2\mathrm{d}k'\sin\theta'\mathrm{d}\theta'. \qquad (4.1.6)$$

定义动量弛豫时间,

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = \frac{\boldsymbol{k}}{\tau}, \qquad (4.1.7)$$

则

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{V}{4\pi^2}\right)\int W(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})(1 - \cos\theta')k'^2\mathrm{d}k'\sin\theta'\mathrm{d}\theta'. \qquad (4.1.8)$$

电子受电离杂质的散射是弹性的,散射后电子的能量不变. 但是电子受晶格振动散射时,它将吸收或者放出一个声子. 根据能量守恒定律,散射后电子的能量将比散射前电子的能量增加或者减少一

个声子的能量.因此,电子的能量变化率为

$$\frac{\mathrm{d}E_k}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{V}{8\pi^3}\right)\left[\int\hbar\omega_q W(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\delta(E_{k'}-E_k-\hbar\omega_q)\mathrm{d}\boldsymbol{k}'\right.$$
$$\left.-\int\hbar\omega_q W(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\delta(E_{k'}-E_k+\hbar\omega_q)\mathrm{d}\boldsymbol{k}'\right],\qquad(4.1.9)$$

如果初始电子态的能量 E_k 小于声子的能量 $\hbar\omega_q$,它不能发射声子,因而第二项为 0.

已知了电子的动量弛豫时间,就可以用经典的玻耳兹曼方程来研究半导体的电导性质,见 9.1 节.

4.2 电子与电离杂质的散射作用[2]

半导体中的施主杂质或者受主杂质在一定温度下电离后,它们本身变成了一个带电中心,将对电子产生散射作用.电离后的施主或受主分别是带正电和负电的中心,它们产生的微扰势是

$$\Delta V(\boldsymbol{r})=\mp\frac{Ze}{\varepsilon_0 r},\qquad(4.2.1)$$

其中 Z 是电荷数,ε_0 是介电常数.将(4.2.1)式直接代入(4.1.2)式计算散射概率.由于微扰势是空间缓变势,因此可以将(4.1.2)式中的布洛赫函数 $\psi_k(\boldsymbol{r})$ 用波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的平面波代替,而忽略其中随原子位置变化的周期部分.因此问题就类似于电子被原子核散射的问题.由于微扰势(4.2.1)当 $r\to\infty$ 时,很慢地趋于 0,因此当由(4.1.2)式直接计算散射概率时将得到发散的结果.历史上这一问题是利用了 Born 近似或者分波方法解决的.

在半导体中,由于自由运动的价电子的存在,它们将对电离杂质势产生一种动力屏蔽效应,称为德拜屏蔽.电离施主微扰势变为

$$\Delta V(\boldsymbol{r})=-\frac{Ze}{\varepsilon_0 r}\mathrm{e}^{-q_0 r},\qquad(4.2.2)$$

其中 q_0 是屏蔽长度的倒数.假设半导体中有一个静电势 $V(r)$,它将引起空间电荷密度

$$\rho_i(\boldsymbol{r}) = e\{f[E_i + eV(\boldsymbol{r})] - f(E_i)\}, \qquad (4.2.3)$$

其中 f 是电子分布函数，脚标 i 表示与第 i 个能级相联系的量，用 e 表示载流子的电荷，可以是正(电子)，也可以是负(空穴). 静电势和电荷密度满足泊松方程，

$$\nabla^2 V(\boldsymbol{r}) = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon_0} = -\frac{4\pi e}{\varepsilon_0}\sum_i e\{f[E_i + eV(\boldsymbol{r})] - f(E_i)\}$$

$$= -\frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0}V(\boldsymbol{r})\sum_i \frac{\mathrm{d}f(E_i)}{\mathrm{d}E_i}. \qquad (4.2.4)$$

令

$$q_0^2 = -\frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0}\sum_i \frac{\mathrm{d}f(E_i)}{\mathrm{d}E_i}, \qquad (4.2.5)$$

并假定静电势 $V(r)$ 是球对称的，则(4.2.4)式可写为

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}[rV(r)] = q_0^2 V(r). \qquad (4.2.6)$$

解方程，就可得到(4.2.2)式. 当 $r\to 0$ 时，它趋于(4.2.1)式. 如果假定电子分布是玻耳兹曼分布，则由(4.2.5)可求得

$$q_0^2 = -\frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0}\cdot\frac{2}{(2\pi^3)}\int\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}\boldsymbol{k} = \frac{4\pi e^2 n}{\varepsilon_0 k_B T}, \qquad (4.2.7)$$

其中 n 是载流子浓度，k_B 是玻耳兹曼常数. 载流子浓度越高，温度越低，则屏蔽长度趋短.

利用(4.2.2)式，就可计算得到(4.1.2)式中的积分

$$\langle\boldsymbol{k}'|e\Delta V(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}\rangle = \frac{4\pi}{V}\frac{Ze^2}{\varepsilon_0}\frac{1}{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|^2 + q_0^2}. \qquad (4.2.8)$$

再代入(4.1.8)式，就得到动量弛豫时间的倒数. 在直接计算之前，先计算能量积分. 由于电离杂质散射是弹性散射，散射的末态和初态能量相等，所以在积分号内有一个 δ 函数. 对 $\boldsymbol{k}'$ 积分后得到

$$\int W(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})k'^2\mathrm{d}k' = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{4\pi Ze^2}{V\varepsilon_0}\right)\int\delta(E_{k'}-E_k)k'^2\mathrm{d}k'$$

$$= \frac{\pi}{\hbar}\left(\frac{4\pi Ze^2}{V\varepsilon_0}\right)\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}E_k^{1/2}, \qquad (4.2.9)$$

其中假定了电子能带是抛物带，具有有效质量 m^*. 再代入

(4.1.8)式,得到

$$\frac{1}{\tau}=\left(\frac{V}{4\pi^2}\right)\frac{\pi}{\hbar}\left(\frac{4\pi Ze^2}{V\varepsilon_0}\right)^2\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{E^{1/2}}{16k^4}\int\frac{(1-\cos\theta')\sin\theta'\mathrm{d}\theta'}{\left[\sin^2\frac{\theta'}{2}+\left(\frac{q_0}{2k}\right)^2\right]^2}$$

$$=\frac{\pi}{V}\left(\frac{Ze^2}{\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{\sqrt{2m^*}}E^{-3/2}\left\{\ln\left[1+\left(\frac{2k}{q_0}\right)^2\right]-\frac{1}{1+\left(\frac{q_0}{2k}\right)^2}\right\}.$$

(4.2.10)

以上推导是对一个杂质原子得到的.如果有多个杂质原子存在,应该把它们的散射率相加.因此(4.2.10)式中的 $1/V$ 因子应换为 N_I,即杂质原子密度.在(4.2.10)式中大括号内的两项与能量关系不大,可以看作是常数.因此电离杂质的散射率与电子能量 E 的 $-3/2$ 次方成正比.如果电子服从玻耳兹曼分布,则对(4.2.10)式统计平均以后,E 就相当于 kT.也就是温度越高,电离杂质的散射作用就越弱.

取 $Z=1$,$\varepsilon_0=12$,$N_I=10^{18}\mathrm{cm}^{-3}$,$m^*=0.1m_0$,$T=10\,\mathrm{K}$,就由(4.2.10)可算得 $\tau\approx5.96\times10^{-16}\,\mathrm{s}$,迁移率 $\mu=10.5\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V\cdot s})$.取载流子浓度 $n=10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$,求得电导率 $\sigma=1.68\,(\Omega\cdot\mathrm{cm})^{-1}$.由此可见,在低温下电离杂质的散射将对材料的迁移率和电导率起很大的作用.

4.3 电子与声子的相互作用

具有金刚石或者闪锌矿结构的半导体,一个元胞中包含两个原子.根据上一章的讨论,它的声子谱包含声学声子和光学光子,而每一种声子由一个纵波支和两个横波支组成.在半导体中对电子起主要散射作用的是长波声子,它的波矢 $\boldsymbol{k}\approx0$,波长比原子间距大很多倍.而在长波长的声子中,又只有纵波声子在散射中起主要作用.因为纵波声子会引起体积的压缩和膨胀,而横波声子则不会.对于声学声子来说,体积的压缩和膨胀将引起局部的能带的变·

化，对载流子来说就像产生了一个附加的势能，称为形变势. 对于光学声子来说，如果是极化晶体(化合物半导体)，一个元胞由正、负两个离子的相对运动将产生一个附加的静电势能，称为极化势，或者 Frohlich 势. 它们将对电子产生散射作用.

可以证明，声学声子和电子的相互作用微扰势为[3]

$$\Delta V(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q} (\mathrm{i} Q_q \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \Xi_d \boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{q} + \mathrm{c.c.}) \qquad (4.3.1)$$

其中 Ξ_d 是形变势参量，$\boldsymbol{q}$ 是声子波矢，$\boldsymbol{a}$ 是振动方向的单位矢量，Q_q 是正则坐标. 由(4.3.1)式可见，对于横波，$\boldsymbol{a} \perp \boldsymbol{q}$，微扰势为零，所以只有纵波才对散射有贡献.

由于在散射过程前后，声子态也要发生变化，吸收或者放出一个声子，因此需要将电子和声子系统作为一个整体来考虑. 系统的初态或终态波函数可以表示为一个单电子波函数、布洛赫函数 $\psi_{nk}(\boldsymbol{r})$ 与一个声子波函数、谐振子波函数 $\phi_{qb}(Q)$ 的乘积，

$$\Psi = \psi_{nk}(\boldsymbol{r}) \prod_{qb} \phi_{qb}(Q), \qquad (4.3.2)$$

其中 Q 是声子的正则坐标，b 代表声子支. 假设散射前后的纵声学声子波函数分别为 $\phi_{q'n'}(Q)$ 和 $\phi_{q''n}(Q)$. 由于相互作用微扰势(4.3.1)式中包含了正则坐标的线性项，则声子态的相互作用矩阵元为

$$\begin{aligned} C_q &= \int \phi_{q'n'}(Q) Q_q \phi_{q''n}(Q) \mathrm{d}Q \\ &= \left(\frac{\hbar}{2M\omega_q} \right)^{1/2} \delta_{q,q',q''} [\sqrt{n_q}\, \delta_{n',n-1} + \sqrt{n_q + 1}\, \delta_{n',n+1}], \end{aligned} \qquad (4.3.3)$$

其中方括号中第一项代表散射过程中吸收一个声子，第二项代表放出一个声子. n_q 代表波矢为 q 的声子数，它与温度的关系满足玻色统计，

$$n_q = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_q / k_B T) - 1}. \qquad (4.3.4)$$

M 是振子的质量，对声学波，它表示元胞中两个原子的质量之和，

其中 $C_L=\rho v_s^2$ 是平均弹性常数，θ 为 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{q}$ 之间的夹角. 对于吸收和放出声子，有

$$\begin{cases} k'^2 = k^2 + q^2 \pm 2kq\cos\theta, \\ \delta(E_{k'} - E_k \mp \hbar\omega_q) = \delta\left(\dfrac{\hbar^2 q^2}{2m^*} \pm \hbar v q\cos\theta \mp \hbar v_s q\right), \end{cases} \tag{4.3.12}$$

其中 $v=\hbar k/m^*$ 是电子的速度. 将(4.3.12)式代入(4.3.11)式，对 δ 函数积分后得到

$$W(\boldsymbol{k}) = \frac{\Xi_d^2 k_B T}{4\pi\hbar^2 C_L v}\int_{q_{\min}}^{q_{\max}} q\mathrm{d}q, \tag{4.3.13}$$

$q_{\min}$，$q_{\max}$是由动量和能量守恒限制的声子波矢的上下限[2].

在一般情况下，电子的速度约为 10^7 cm/s，而声速 v_s 约为 10^5 cm/s，因此 $v \gg v_s$，这时声学声子的动量和能量与电子相比很小，所以 $q_{\min}$和 $q_{\max}$可分别取为 0 和 $2k$. 由(4.3.13)式得到

$$W(\boldsymbol{k}) = \frac{\Xi_d^2 k_B T k^2}{2\pi\hbar^2 C_L v} = \frac{\Xi_d^2 k_B T (2m^*)^{3/2} E_k^{1/2}}{4\pi\hbar^4 C_L}. \tag{4.3.14}$$

(4.3.14)式是在室温下得到的结果，这时吸收声子和放出声子就有相同的概率.

在低温下，

$$n_q \approx \mathrm{e}^{-\hbar\omega_q/k_B T} \ll 1. \tag{4.3.15}$$

这时声子数很少，电子只可能放出声子，不可能吸收声子. 由(4.3.5)式可得到

$$W(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) = \frac{\pi\Xi_d^2}{\rho V v_s} q\delta_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}'}, \tag{4.3.16}$$

$$W(\boldsymbol{k}) = \frac{\Xi_d^2}{8\pi^2 \rho v_s}\int q\delta_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}'}\delta(E_{\boldsymbol{k}'} - E_{\boldsymbol{k}} - \hbar\omega_{\boldsymbol{q}})\mathrm{d}\boldsymbol{k}'. \tag{4.3.17}$$

类似于(4.3.11)式，将积分变量 $\boldsymbol{k}'$变成 $\boldsymbol{q}$，得到

$$W(\boldsymbol{k}) = \frac{4\Xi_d^2 m^{*2} E_k}{3\pi \hbar^4 \rho v_s}. \tag{4.3.18}$$

比较(4.3.18)和(4.3.14)式，可以看到在低温下声学声子的散射概率与电子能量成正比，而电子能量又与温度成正比，因而散射概率与 T 成正比. 而在室温下，散射概率与电子能量 $E_k^{1/2}$ 成正比，同时又与温度成正比，因而与 $T^{3/2}$成正比.

光学声子与电子相互作用的微扰势[4]为

$$\Delta V(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{\sqrt{N}} \frac{e^{*2}}{\Omega} \sum_q \frac{q}{q^2+q_0^2} [\mathrm{i}Q_q \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} + \mathrm{c.\,c.}], \tag{4.3.19}$$

其中 e^* 是产生偶极场的有效电荷，

$$e^{*2} = e^2\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right).$$

ε_∞和 ε_0分别是高频场和静电场下的介电常数. 因子 $q/(q^2+q_0^2)$的出现是由于动力屏蔽效应，类似于电离杂质势的情况，见(4.2.8)式. q_0 是屏蔽长度的倒数，由(4.2.7)式给出，与电子浓度 n 成正比. 类似于声学声子散射率的计算，考虑到光学声子的频率基本上是一个常数 $\omega_q = \omega_0$，可以求得

$$W(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}) = \frac{\pi}{N}\left(\frac{e^*}{\Omega}\right)^2 \frac{1}{M\omega_0} \frac{q^2}{q^2+q_0^2} \delta_{\boldsymbol{k}\pm\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}'}\left(n_q + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}\right). \tag{4.3.20}$$

$$W(\boldsymbol{k}) = \frac{\Omega}{8\pi^2 M\omega_0}\left(\frac{e^*}{\Omega}\right)^2 \int \frac{q^2}{q^2+q_0^2} \delta_{\boldsymbol{k}\pm\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}'}\left(n_q + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}\right) \times \delta(E_{k'} - E_k \mp \hbar\omega_0)\mathrm{d}\boldsymbol{k}', \tag{4.3.21}$$

其中 Ω 是元胞体积，M 是一元胞中两个原子的约化质量. 将(4.3.21)式中的积分变量 $\boldsymbol{k}'$换成 $\boldsymbol{q}$，求得

$$W(\boldsymbol{k}) = \frac{\Omega}{4\pi M\omega_0}\left(\frac{e^*}{\Omega}\right)^2 \frac{1}{\hbar v}\left[n_0 \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{q^3}{q^2+q_0^2}\mathrm{d}q + (n_0+1)\int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{q^3}{q^2+q_0^2}\mathrm{d}q\right], \tag{4.3.22}$$

其中 n_0 是声子数，与 q 无关. 积分上下限 $q_{\max}$和 $q_{\min}$是由动量和能量守恒决定的. 经过计算[2]，得到

$$W(\boldsymbol{k}) = \frac{\Omega}{2\pi M\omega_0}\left(\frac{e^*}{\Omega}\right)^2\left[n_0\coth^{-1}(\chi_k^+) + (n_0+1)\coth^{-1}(\chi_k^-)\right], \tag{4.3.23}$$

其中

$$\chi_k^{\pm} = \left(1 \pm \frac{\hbar\omega_0}{E_k}\right)^{1/2}. \tag{4.3.24}$$

上下角标符号分别对应于吸收和放出声子. 对于放出声子，要求 $E_k > \hbar\omega_0$，也就是电子的能量必须大于声子的能量. 因此当 $E_k < \hbar\omega_0$时(4.3.23)式中第二项应该为零.

散射率与电子能量的关系示于图 4.1 中[2]. 由图可见散射率在 $E_k = \hbar\omega_0$ 处有一突变，这是由于当 $E_k < \hbar\omega_0$ 时只有吸收声子引起的散射，当 $E_k > \hbar\omega_0$ 时，则同时有吸收和放出声子的散射.

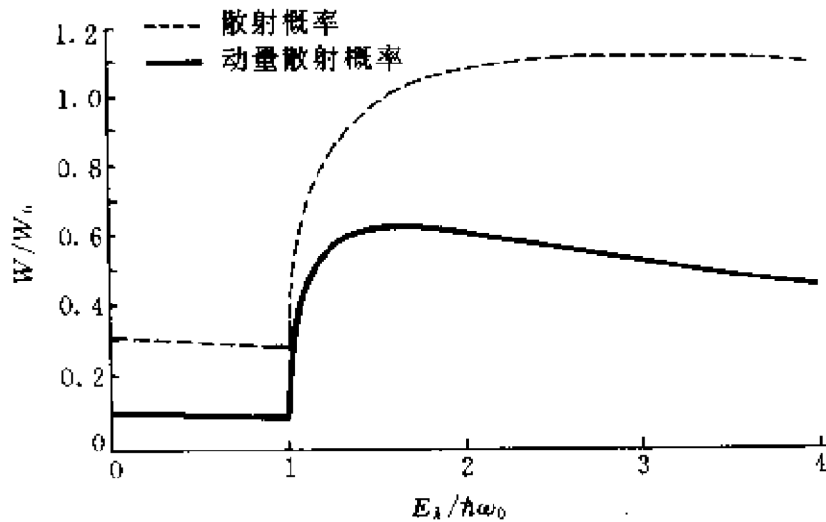


图 4.1 散射率与电子能量的关系

由(4.3.23)式可以得到光学声子散射率与温度的关系，通过 n_0((4.3.4)式)与 T 有关系，此外通过 $\chi_k^{\pm}$((4.3.24)式)间接与 T 有关系. 由于光学声子的能量$\hbar\omega_0$ 较大，因此在一般温度下，光学声子数 n_0 较少. 光学声子散射率比声学声子散射率小得多.

4.4 多声子跃迁和无辐射跃迁过程

半导体中的深能级、发光中心等在晶体中产生局域电子态(见第五章),这些局域电子态和杂质原子周围的晶格有较强的相互作用. 当电子处于不同的局域电子态时,周围的晶格原子将处于不同的位置(不同的"位形"),这种依赖于电子态的晶格畸变现象称为晶格弛豫. 由于晶格弛豫,电子在跃迁过程中,除了吸收或放出光子以外,还使晶格发生了弛豫. 晶格也将从一个量子态跃迁到另一个量子态,同时吸收或者放出多个声子. 这种跃迁过程称为多声子跃迁过程.

多声子跃迁的量子理论是由黄昆,Rhys[5,6]和 Пekap[7]在1950年提出的. 由于电子和晶格原子质量相差悬殊,采用绝热近似来处理电子-晶格耦合系统. 系统总的波函数可以写成电子波函数和晶格振动波函数的乘积,

$$\Psi(\boldsymbol{r},Q) = \psi_i(\boldsymbol{r},Q)\phi_{in}(Q), \qquad (4.4.1)$$

其中电子波函数满足下列方程,

$$[H_e(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})+H_{eL}(\boldsymbol{r},Q)]\psi_i(\boldsymbol{r},Q)=W_i(Q)\psi_i(\boldsymbol{r},Q), \qquad (4.4.2)$$

H_e 是电子哈密顿量,H_L 是晶格哈密顿量,H_{eL}是电子晶格相互作用哈密顿量. 与通常的电子运动薛定谔方程不同的是由于电子-晶格耦合,电子波函数除了与电子坐标 $\boldsymbol{r}$ 有关外,还与晶格的正则坐标 Q 有关. 由于绝热近似,电子能够对不同的 Q 很快作出响应达到稳定状态. 因此在方程(4.4.2)中可以将 Q 当作一个参量,不同的 Q 对应于不同的本征函数 ψ 和本征能量 $W_i(Q)$. 反过来电子的本征能量 $W_i(Q)$对晶格运动起着一个附加的有效势能的作用,

$$[H_L(\boldsymbol{p},Q) + W_i(Q)]\phi_{in}(Q) = E_{in}\phi_{in}(Q), \qquad (4.4.3)$$

其中 i 和 n 分别代表电子态和晶格振动的量子数. 在简谐近似下,晶格振动的哈密顿量可以写成

$$H_L(\boldsymbol{p},Q) = \sum_s \frac{1}{2}\left[-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} + \omega_s^2 Q_s^2\right], \qquad (4.4.4)$$

其中 s 代表不同的振动模式. 为了简单起见,以下只考虑电子与纵光学波声子的相互作用,并假设振动频率 $\omega_s = \omega_0$ 是一个常数.

假定电子-声子相互作用为 Q_s 的线性函数(见(4.3.1)和(4.3.19)式),

$$H_{eL} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_s u_s(\boldsymbol{r})Q_s, \qquad (4.4.5)$$

其中 $u_s(\boldsymbol{r})$是一个与电子坐标 r 有关的函数. 在一级近似下,电子本征能量 $W_i(Q)$也将是 Q 的线性函数,

$$W_i(Q) = W_i^0 + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_s \omega_0^2\Delta_{is}Q_s. \qquad (4.4.6)$$

线性项的系数可由一级微扰计算得到

$$\omega_0^2\Delta_{is} = \int \psi_i^*(\boldsymbol{r})u_s(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \qquad (4.4.7)$$

将 $W_i(Q)$((4.4.6)式)代入晶格振动方程(4.4.3),得到

$$\left\{W_i^0 + \sum_s\left[\frac{1}{2}\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} + \omega_s^2Q_s^2\right) + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_s \omega_0^2\Delta_{is}Q_s\right]\right\}\phi_{in}(Q)$$
$$= E_{in}\phi_{in}(Q). \qquad (4.4.8)$$

引入位移的晶格坐标

$$Q_{is} = Q_s + \frac{1}{\sqrt{N}}\Delta_{is}, \qquad (4.4.9)$$

则方程(4.4.8)又变成谐振子方程

$$\left\{W_i + \sum_s\left[\frac{1}{2}\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} + \omega_s^2Q_{is}^2\right)\right]\right\}\phi_{in}(Q) = E_{in}\phi_{in}(Q), \qquad (4.4.10)$$

其中

$$W_i = W_i^0 - \frac{1}{2N}\sum_s \omega_0^2\Delta_{is}^2. \qquad (4.4.11)$$

因此得到声子波函数和相应的本征能量

$$\phi_{in}(Q)=\prod_s \phi_{ns}(Q_{is})=\prod_s \phi_{ns}\left(Q_s+\frac{1}{\sqrt{N}}\Delta_{is}\right), \qquad (4.4.12)$$

$$E_{in}=W_i+\sum_s\left(n_s+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0. \qquad (4.4.13)$$

n_s 代表各模的声子数.

考虑由电子态 j 至 i 的跃迁概率，假定 $W_j>W_i$，则

$$W(E)=\underset{n}{\mathrm{Av}}\sum_{n'}|\langle in'|\boldsymbol{p}|jn\rangle|^2\delta(E-E_{jn}+E_{in'}), \qquad (4.4.14)$$

其中 Av 代表对初态 j 的声子数 n 取热统计平均((4.3.4)式). 利用"康登近似"，即认为

$$\int\psi_i^*(\boldsymbol{r},Q)\boldsymbol{p}\psi_j(\boldsymbol{r},Q)\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\boldsymbol{M}_{ij}$$

是一个不依赖于 Q 的常数，则

$$W(E)\approx|\boldsymbol{M}_{ij}|^2\underset{n}{\mathrm{Av}}\sum_{n'}\left\{\prod_s\left[\int\phi_{in'}\left(Q_s+\frac{\Delta_{is}}{\sqrt{N}}\right)\phi_{jn}\left(Q_s+\frac{\Delta_{js}}{\sqrt{N}}\right)\mathrm{d}Q_s\right]^2\times\delta\left[E-W_{ji}-\hbar\omega_0\sum_s(n_s-n_s')\right]\right\}. \qquad (4.4.15)$$

由(4.4.15)式可见，在晶体中与局域电子态有关的跃迁过程中，由于晶格弛豫，不同的电子态对应于不同的晶格平衡位置 $\Delta_{is}\neq\Delta_{js}$，使得(4.4.15)式中的对声子坐标的积分式对任意的 n_s 和 n_s' 不等于 0. 由能量守恒得到电子跃迁的能量

$$E=W_j-W_i-\sum_s(n_s'-n_s)\hbar\omega_0. \qquad (4.4.16)$$

E 除了与初态、末态电子态能量差有关外，还包含了多个声子的能量. 令

$$p=\sum_s(n_s'-n_s). \qquad (4.4.17)$$

$p>0$ 对应于放出声子，$p<0$ 对应于吸收声子. 这过程于是称为多声子跃迁过程.

多声子跃迁的强度与(4.4.15)式中的声子波函数的重叠积分平方成正比. 取 Q_{is}((4.4.9)式)为积分变量,则重叠积分变为

$$\int \phi_{in'}(Q_{is})\phi_{jn}\left(Q_{is}+\frac{\Delta_{jis}}{\sqrt{N}}\right)\mathrm{d}Q_{is}, \tag{4.4.18}$$

其中 $\Delta_{jis}=\Delta_{js}-\Delta_{is}$. 将(4.4.18)式对 $\Delta_{jis}/\sqrt{N}$ 作级数展开,得到

$$\begin{aligned}
&\int \phi_{n'}(Q_i)\phi_n\left(Q_i+\frac{\Delta_{ji}}{\sqrt{N}}\right)\mathrm{d}Q_i \\
&= \int \phi_{n'}\phi_n \mathrm{d}Q+\frac{\Delta_{ji}}{\sqrt{N}}\int \phi_{n'}\frac{\partial}{\partial Q}\phi_n \mathrm{d}Q \\
&\quad +\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta_{ji}}{\sqrt{N}}\right)^2\int \phi_{n'}\frac{\partial^2}{\partial Q^2}\phi_n \mathrm{d}Q+\cdots
\end{aligned} \tag{4.4.19}$$

由于

$$\frac{\partial}{\partial Q}\phi_n=\left(\frac{\omega_0}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\sqrt{n}\,\phi_{n-1}-\sqrt{n+1}\,\phi_{n+1}\right], \tag{4.4.20}$$

因此(4.4.19)式中,$\partial/\partial Q$ 项的积分只有 $n'=n\pm 1$ 项不等于零,$\partial^2/\partial Q^2$ 项积分只有 $n'=n$, $n=n\pm 2$ 项不等于零,余此类推.

考虑低温极限的情形,这时所有初态的 n_s 都为零. 因此只可能发射声子的跃迁,即(4.4.17)式中 $p>0$. 对跃迁有贡献的是 p 个模的声子数由 $0\to 1$ 的跃迁. 假设这个模是总数为 N 个模中的第 $S_1, S_2, \cdots, S_p$ 个模,则

$$\begin{aligned}
&\left|\prod_s \int \phi_{n'}(Q_{is})\phi_n\left(Q_{is}+\frac{\Delta_{jis}}{\sqrt{N}}\right)\mathrm{d}Q_{is}\right|^2 \\
&= \left(\frac{\omega_0}{2\hbar}\right)^p\left[\left(\frac{\Delta_{ji1}^2}{N}\right)\left(\frac{\Delta_{ji2}^2}{N}\right)\cdots\left(\frac{\Delta_{jip}^2}{N}\right)\right] \\
&\quad \times\left\{\prod_s\left[1-\frac{1}{2}\left(\frac{\omega_0}{2\hbar}\right)\frac{\Delta_{jis}^2}{N}+\cdots\right]\right\}^2,
\end{aligned} \tag{4.4.21}$$

其中右边前 p 项是声子数由 $0\to 1$ 跃迁的贡献,它们来自于(4.4.19)式 $\partial/\partial Q$ 项积分的结果. $\prod$ 后面的因子来自声子数 n_s 不变各个模. 对 p 个模各种可能性相加起来,再除以 $p!$,以消除计算

中的重复. 这样得到 p 个声子跃迁的总贡献

$$W(E = W_{ji} - p\hbar\omega_0) = |M_{ij}|^2 e^{-S}\left(\frac{S^p}{p!}\right), \quad (4.4.22)$$

其中

$$S = \frac{1}{N}\sum_{s=1}^{N}\left(\frac{\omega_0}{2\hbar}\right)\Delta_{\mu s}^2. \quad (4.4.23)$$

(4.4.22)式是多声子跃迁理论的一个重要结果,S 通常称为黄昆-Rhys 因子. 它的物理意义表示电子-晶格的耦合强度. (4.4.22)式表明,由于晶格弛豫,实际的光谱线将不再是能量为$\hbar\omega = W_{ji}^0$的单一谱线,而变成了一系列由多声子跃迁形成的多峰谱线. 典型的 CdS 晶体的多声子光谱线如图 4.2 所示[8]. 一般来说,在离子晶体中,由于电子-晶格耦合较强,S 因子较大,因此可以观察到若干个声子跃迁的峰. 由(4.4.22)式,在低温下,光谱线的强度分布基本上是一个泊松分布. 当 $S \gg 1$ 时,峰值在

$$p \approx S. \quad (4.4.24)$$

因此 S 又可看作在跃迁中放出声子的最概然(最可几)的数目.

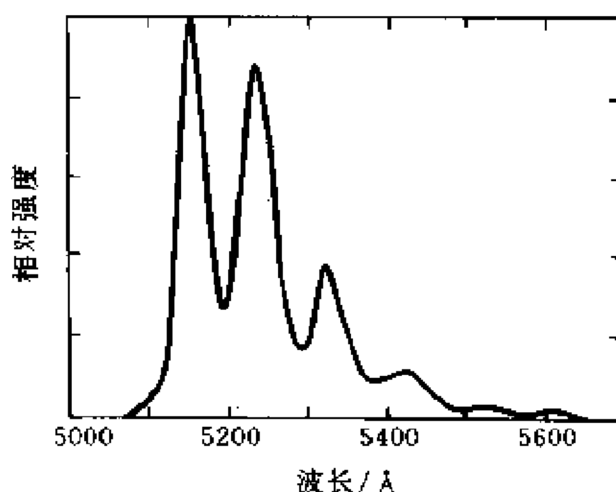


图 4.2 CdS 的多声子光谱

半导体中的电子-晶格耦合不如离子晶体中那么强,一些典型半导体的与光学声子模相联系的黄昆-Rhys 因子示于表 4.1. 由表可见,S 因子在 1～2 左右,而共价晶体 Ge,Si 的 S 因子为 0.

图 4.3是 AlSb 的多声子吸收光谱[9]. 由图可看到，其中包含了吸收 1 个和 2 个声子的吸收峰.

表 4.1 半导体中与LO模相联系的 S 因子

GaAs	InP	InAs	InSb	GaSb	GaP	Ge	Si
2.66	2.98	3.75	1.99	1.15	2.14	0	0

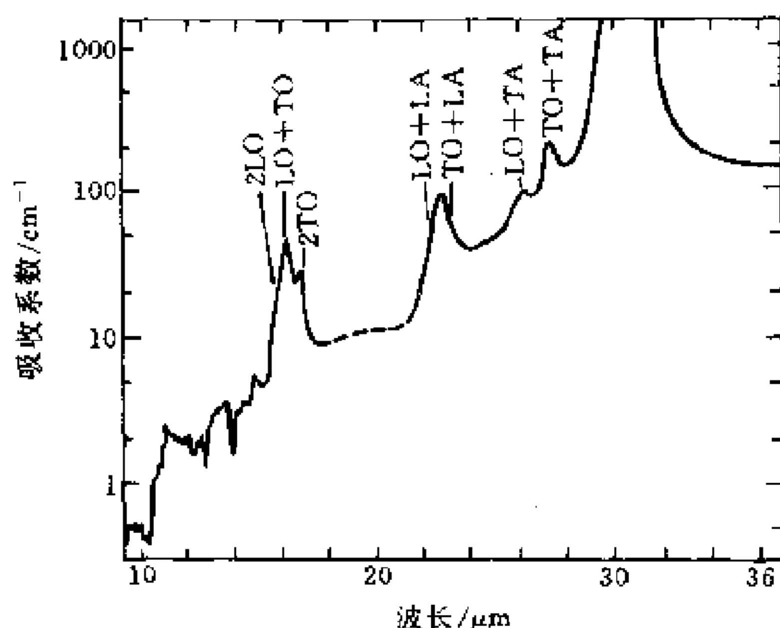


图 4.3 AlSb 的多声子吸收谱

多声子跃迁的物理意义很容易从位形坐标图上理解，见图 4.4. 其中横坐标为晶格振动的正则坐标 Q，电子初态 j 和末态 i 的晶格振动原点的 Q 值分别为 $\Delta_j/\sqrt{N}$ (A 点) 和 $\Delta_i/\sqrt{N}$ (C 点)，相距 $\Delta_{ij}/\sqrt{N}$. 电子从 A 跃迁至 B，发射光子，然后再通过放出声子跃迁至 C. 发射光子的能量

$$\hbar\omega = W_j - W_i - \frac{1}{2}\omega_0^2\left(\frac{\Delta_{ij}}{\sqrt{N}}\right)^2 = W_{ji} - S\,\hbar\omega_0, \qquad (4.4.25)$$

正是(4.4.16)和(4.4.24)式.

以上考虑的是低温极限下的最简单情形. 在高温下既可以放出声子也可能吸收声子. 还有声子谱不是单一频率的情形等，可参

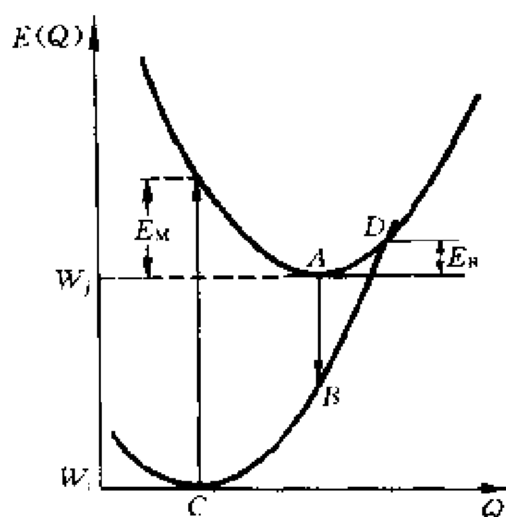


图 4.4 多声子跃迁的位形坐标图

阅参考文献[5].

在某些情形下，电子跃迁时能量变化完全由吸收或者放出多个声子来补偿，而不吸收或发射光子，这个过程称为无辐射多声子跃迁. 在半导体深能级，特别是稀土离子发光中心的实验表明，无辐射跃迁和光跃迁之间的竞争决定着发光中心的效率，因此无辐射跃迁一直是发光研究中的一个重要课题. 在无辐射跃迁理论发展的过程中，有两种理论，一种是采用"康登近似"的理论，一种是静态耦合理论. 这两种理论计算出来的跃迁概率相差几个数量级，引起了一些理论上的混乱. 黄昆[5]仔细分析了这两种理论，指出"康登近似"不是一种不好的近似，而是隐含了微扰展开中一种错误的做法. 一旦清除了这种错误，绝热近似和静态耦合在一定范围内是相互等价的. 这样就得出一个统一的理论.

根据这一理论，得到无辐射跃迁概率决定于跃迁矩阵元，

$$\langle in' | H_{eL}(Q) | jn \rangle = \int \psi_i(\boldsymbol{r}) \phi_{in'}(Q_i) H_{eL} \psi_j(\boldsymbol{r}) \phi_{jn}(Q_j) \mathrm{d}Q, \tag{4.4.26}$$

其中 Q_i 是不同态晶格坐标(4.4.9)式的简写. 计算跃迁概率还需对初态 j 的声子数取热统计平均，对末态声子数求和，类似于

(4.4.14)式.计算过程是很繁复的,见参考文献[5].

在高温-强耦合情形下,最后得到跃迁概率公式:

$$W \approx \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\pi k_B T}{S\,\hbar\omega_0}\right)^{1/2}\left[\sum_s\left(\frac{1}{\omega_s^2}\right)\langle i|u_s|j\rangle^2\right]\exp\left[-\frac{(W_{ji}-S\,\hbar\omega_0)^2}{4k_B TS\,\hbar\omega_0}\right]. \tag{4.4.27}$$

这个公式最显著的特点就是跃迁具有热激活的性质,只有当温度高到使

$$\Delta E = \frac{(W_{ji}-S\,\hbar\omega_0)^2}{4S\,\hbar\omega_0} \ll k_B T, \tag{4.4.28}$$

才有明显的跃迁概率.

激活能的物理意义从位形图 4.4 很容易理解.激活能 ΔE 就是 j 态最低点 A 至两条位形曲线交点 D 处的能量差.假设 j 态的位形曲线为

$$W_j + \frac{1}{2}\omega_0^2 Q^2. \tag{4.4.29}$$

则 i 态的位形曲线为

$$W_i + \frac{1}{2}\omega_0^2\left(Q + \frac{\Delta_{ji}}{\sqrt{N}}\right)^2. \tag{4.4.30}$$

两条曲线相交点 D 的坐标为

$$Q_D = \frac{W_{ji} - \frac{1}{2}\omega_0^2\frac{\Delta_{ji}^2}{N}}{\omega_0^2\frac{\Delta_{ji}}{\sqrt{N}}}. \tag{4.4.31}$$

于是就得由 j 态最低点 A 到交点 D 的能量

$$\Delta E = \frac{1}{2}\omega_0^2 Q_D^2 = \frac{\left(W_{ji} - \frac{1}{2}\omega_0^2\frac{\Delta_{ji}^2}{N}\right)^2}{2\omega_0^2\frac{\Delta_{ji}^2}{N}}. \tag{4.4.32}$$

再利用(4.4.23)式,就得到(4.4.28)式.因此(4.4.27)式的物理意义是只有当温度足够高,将电子从 j 态最低点 A 热激发,越过交

点 D，才能发生无辐射多声子跃迁．高温－－强耦合近似公式具有简单的形式和明确的物理图象，所以在研究无辐射跃迁工作中引用很广．

参 考 文 献

[1] 黄昆，谢希德．半导体物理学．北京：科学出版社，1958．122

[2] Ridley B K. *Quantum Processes in Semiconductors.* Oxford：Clarendon Press，1982

[3] Bardeen J，Shockley W. *Phys. Rev.*，1950，**80**：72

[4] Frohlich H. *Advances in Phys.*，1954，**3**：325

[5] 黄昆．物理学进展，1981，**1**：31

[6] Huang K，Rhys A. *Proc. Roy. Soc.*，1950，**A204**：406

[7] Пекар С И. ЖЭТФ，1950，**20**：510

[8] Hopfield J J. *J. Phys. Chem. Solids*，1958，**10**：110

[9] Turner W J，Reese W E. *Phys. Rev.*，1962，**127**：126

第五章　半导体中的深能级

5.1　半导体中的杂质和缺陷[1]

除了第二章中提到的施主、受主杂质外，半导体中还有各种各样的杂质和缺陷，它们都能在半导体能隙中产生能级，影响半导体的性质. 按照 Pantelides[1]，半导体中的杂质可分为：

(1) 替代杂质. 杂质原子替代主体晶体中的一个原子. 按照杂质原子和被替代原子的化学价之差

$$\Delta Z = Z_{杂质} - Z_{本体原子} \tag{5.1.1}$$

又可分为

$\Delta Z>0$，　施主杂质，

$\Delta Z<0$，　受主杂质，

$\Delta Z=0$，　等电子杂质.

(2) 间隙杂质. 杂质原子处于本体晶体原子的间隙中，它基本上不破坏周围原子已经有的键结构.

(3) 准间隙杂质(interstitialcy). 它虽然也是处于本体晶体的间隙中，但是它破坏了周围原子的键，在两个本底原子之间形成了一个桥. 间隙杂质和准间隙杂质的差别见示意图 5.1.

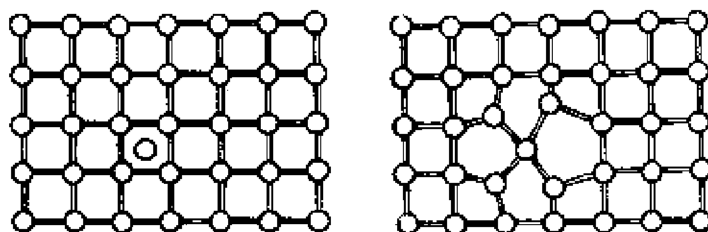


图 5.1　间隙原子和准间隙原子示意图

(4) 杂质对以及几个杂质的复合体.

半导体中的缺陷可分为:

(1) 点缺陷. 包括: 空位,由缺少一个本体晶体原子形成的空隙缺陷;间隙缺陷,在本体晶体的间隙中,多一个本体晶体的原子;反位缺陷,在化合物中组成晶体的两个不同类相邻原子交换了位置.

(2) 线缺陷,又称位错.

(3) 面缺陷,又称堆垛层错.

按照杂质缺陷能级在能隙中的位置、微扰势和杂质态波函数的特点来区分,则主要分浅能级和深能级两大类. 两类的特点为:

(1) 浅杂质能级一般离开带边比较近,而深杂质能级则不定,大部分离带边较远,位于能隙的中间部位,但也有少数的离带边较近. 例如, GaP: N,能级在导带底下面 35 meV 处.

(2) 浅能级杂质的微扰势是屏蔽库仑势((2.3.16)式),它是长程的,缓变的. 而深能级杂质的微扰势是短程的. 例如,由空位缺陷或者等电子杂质产生的微扰势,基本上局域在缺陷或杂质原子附近,而它的绝对值又相对很大.

(3) 浅能级杂质态的波函数是类氢波函数((2.3.17)式),它在空间的扩展范围是有效玻耳半径,为 10 nm 左右. 而理论计算表明,深能级波函数是相对局域的,只扩展到缺陷或杂质周围几层原子上. 通过傅氏变换,可以了解到凡是在实空间中扩展的波函数在 k 空间中分布范围是小的,如(2.3.19)式所示. 而反过来,在实空间中局域的波函数在 k 空间中都是扩展的.

(4) 由于上述第 3 个特点,对浅能级杂质,它的能级位置(结合能)主要由一个带的有效质量决定,可以忽略其他带的贡献,见(2.3.22)式. 而对深能级杂质由于它的波函数在 k 空间是扩展的,因此在计算它的能级位置时,由(2.3.22)式,不能忽略其他带的贡献,也就是有效质量理论不再成立,必须寻找其他理论方法. 理论计算表明,在确定深能级杂质的能级时,通常要考虑包括导带、价

带在内若干个带的贡献.

(5) 在实验上,区分浅能级杂质和深能级杂质,可根据流体静压下杂质能级相对于能带边的变化. 对浅能级杂质,由于它的能级位置由一个带决定的,在压力下,这个带边移动时,杂质能级跟随着这个带边移动,相对位移很小. 而深杂质能级位置由多个带共同决定,它相对于带边的移动则较大. Jantsch 等人[2]用深能级瞬态谱(DLTS)测量了硅中 S,Se,Te 能级位置在流体静压力下与导带边位置的相对变化. S,Se,Te 是Ⅵ组元素,在 Si 中它们是二价的施主. 由于在施主能级上可以填充一个或者两个电子,因此它们有两个能级: A 能级($D^+\rightarrow D^{2+}$)和 B 能级($D^0\rightarrow D^+$). 实验测得的这三个杂质的 A,B 能级位置和压力系数示于表 5.1. 而对于一价施主,例如 As,实验上测得它的能级位置相对于导带边的压力系数是非常小的,为 -5×10^{-10} meV/Pa. 因此一价施主是真正的浅能级杂质. 而由表 5.1 可见,二价施主的压力系数比一价施主的大了二个数量级,并且能级位置又深入在能隙中间,因此具有深能级杂质的特点. 他们用 10 带紧束缚模型格林函数方法计算了 S 和 Se 的压力系数大约为 $\Gamma=-3\times10^{8}$ meV/Pa,与实验结果基本相符. 压力系数的负值反映了深能级态具有反键特性. 他们将硅中的各种施主杂质排队: Bi,Sb,As,P,Te,I,Se,S,N,Br,Cl,O,F,认为前四种是浅能级杂质,后面的是深能级杂质,而 Te,由于它的压力系数较小(见表 5.1)因此是浅、深能级杂质的分界.

表 5.1 Si 中 S,Se,Te 杂质能级的激活能(E_c-E_t)和它们相对于导带边的压力系数 Γ

	A 能级($D^+\rightarrow D^{2+}$)		B 能级($D^0\rightarrow D^+$)	
施主	(E_c-E_t)/eV	$\Gamma/(10^{-8}$ meV/Pa)	(E_c-E_t)	$\Gamma/(10^{-8}$ meV/Pa)
S	0.59	−2.05±0.1	0.32	−1.7±0.1
Se	0.52	−2.1±0.1	0.30	−1.8±0.1
Te	0.37	−1.2±0.05	0.19	−0.9±0.05

杂质在半导体中起了很大的作用,可以认为没有杂质就没有

半导体的应用.杂质在半导体中的作用有：

（1）控制电导率.由于浅施主杂质和浅受主杂质的能级距离导带底或者价带顶只有几十个 meV，因此在室温下，施主能级上多余的一个电子将被热激发进入导带，成为自由载流子.同样，受主能级上多余的一个空穴也被热激发进入价带，成为自由载流子.因为大多数施主杂质或受主杂质掺入半导体的浓度可以人为地精确控制，而且浓度可以在很大的范围内变化，从 10^{20} m^{-3} 直至 10^{26} m^{-3}（几乎每一千个原子中有一个杂质原子），这样使得半导体在室温下的电导率可以从 10^{-11} $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ 变化至 10 $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$，相差 12 个数量级.在半导体的不同区域中分别掺入施主和受主杂质，形成 P-N 结，构成了大部分半导体器件的基本单元：整流器，发光管，激光器，晶体管，调制器，检测器，光电池等.

（2）复合中心.深能级杂质只能以很小的浓度掺进半导体中，在硅中是 $10^{12}\sim10^{13}$ cm^{-3}，在化合物中是 10^{17} cm^{-3}.它们对载流子的贡献很小，主要作用是复合中心或者俘获中心.一般深能级由于荷电状态或者 Jahn-Teller 效应，在能隙中形成一系列的能级.由 4.4 节可知，导带中的被激发电子可以通过这些能级无辐射跃迁至价带，与价带中的空穴复合，同时放出声子，或者在某一个能级较长时间地被俘获.因此利用深能级杂质可以控制载流子的寿命.在某些器件中要求载流子有较长的寿命，例如光电池，激光器等，则必须设法避免深能级杂质.而在有些器件中则要求较短的载流子寿命，例如快速开关.

（3）发光中心.GaP 和 $GaAs_xP_{1-x}$（$x<0.4$）是间接能隙半导体，不能发光.但其中掺了等电子杂质 N，（N 是 V 族，替代 P）后，就能非常有效地发光.这是由于前面所说的深能级杂质的第 3 个特点，它的波函数在 $\boldsymbol{k}$ 空间是非常扩展的，它除了有导带极小处，$\boldsymbol{k}\approx(1,0,0)(2\pi/a)$ 的分量外，还包括较大的 $\boldsymbol{k}=0$ 的分量.电子由价带激发至导带，再由导带弛豫到 N 能级上，这时它就有较大的概率跃迁至价带，发出光来.利用这一特性，已经制成了红、绿的发

光管.

测量杂质能级的方法主要有光谱，包括荧光谱，光导谱，吸收光谱，荧光激发谱，红外光谱，拉曼光谱以及热激发谱等. 测量深杂质能级主要用深能级瞬态谱(DLTS)，可以参考文献[1]中的一般性介绍.

5.2 研究深杂质能级的集团模型方法

理论上研究深杂质能级主要有两种方法：一种在实空间中计算，是集团模型方法；一种在 $\boldsymbol{k}$ 空间中计算，是格林函数方法. 实空间中的计算，由于杂质原子的引入，破坏了晶体中平移对称性，因此能带计算的方法不再适用. 通常采用集团模型，以杂质原子为中心，和周围晶体原子组成一个集团. 为了计算集团的电子态，一般采用原子波函数作为基函数，而在集团的表面，用一定的方式饱和表面原子的悬键，使之不在能隙中产生局域态. 为了得到比较精确的杂质态能量和波函数，集团取得越大越好，但是受到计算机能力的限制. 由于杂质原子在晶体中仍然保持了晶体的点群对称性，如是替代杂质，则四面体群(T_d)的对称性仍保持. 利用群论的性质，可以将波函数按照 T_d 群的不可约表示分类，不同表示之间没有相互作用. 因此可以对不同表示的态单独求解，大大减小了计算工作量.

深能级计算的一个比较重要也是比较麻烦的问题是杂质微扰势的自洽问题. 在开始计算的时候，可以取纯的原子势(或者离子势)差作为杂质原子的微扰势. 但是由于电子的填充结果，改变了杂质原子周围的静电势和交换相关势，从而改变了杂质能级位置和电子填充情况. 在计算中，需要考虑这种互相影响和调制的情形，经过多次迭代，最后达到自洽. 这样得到的才是真正的微扰势和能级位置及波函数. 而这种自洽处理在实际计算中是比较繁复的.

为了证明集团方法研究杂质能级的可靠性，需要首先检验在没有杂质原子时(纯晶体)，集团方法是否能得到由能带理论得到的晶体的能带结构信息. 为此我们用紧束缚模型构造了一个 Si 的集团[3]，每个原子有四个原子态：s 和 p_x，p_y，p_z. 只考虑相邻和次近邻原子的原子态之间的相互作用，它们由经验紧束缚参数给出[4]. 表面原子的悬键由它相对的杂化键饱和. 我们计算了包括 6 层原子在内的各种大小集团的能级和波函数. 由集团方法得到一系列能级. 如果集团包括了 N 个原子，M 个基函数，计算得到 M 个能级. 由于每个能级上可以填正、负自旋两个电子，因此集团中所有的价电子填满了下面 $M/2$ 个能级，而上面 $M/2$ 个能级是空的. 在量子化学中将下面填满的 $M/2$ 个态称为 HOMO 态，上面空着的 $M/2$ 个态称为 LUMO 态. 最高的 HOMO 态对应于价带项的态，最低的 LUMO 态对应于导带底的态. 表 5.2 给出了由集团方法求得的价带顶和导带底能级位置随集团大小的变化.

表 5.2　集团方法求得的价带顶、导带底能级位置、禁带宽度随集团大小的变化，以及与能带计算结果的比较（单位 eV）

原子层数	集团原子数 N	基函数个数 M	价带顶	导带底	禁带宽度
3	17	104	−1.63	2.34	3.97
4	41	224	−1.18	2.21	3.39
5	83	440	−0.87	2.05	2.92
6	147	736	−0.67	1.91	2.58
能带计算			0	1.41	1.41

由表 5.2 可见，随着集团的增大，价带顶、导带底能级将逐渐趋近于由能带计算得到的价带顶、导带底位置. 当集团变为无穷大时，两者将相等. 所以在有限集团的情况，由集团方法求得的"禁带宽度"总是大于晶体的禁带宽度. 这也是量子限制效应的一种表现. 导带底的能级是 A_1 能级，价带顶能级是 T_2 能级. 这是由于导带底和价带顶波函数分别是由 s 和 p 原子波函数组成的.

集团方法虽然不能计算晶体的能带，因为这时波矢 $\boldsymbol{k}$ 不是一

个好量子数，但是它计算得到能级的疏密反映了晶体的态密度. 为此计算中心原子的局域态密度

$$n(E) = \sum_n |\langle 0|n\rangle|^2 \delta(E - E_n). \tag{5.2.1}$$

其中 E_n 是集团的本征能量，$|n\rangle$是相应的本征函数，$|0\rangle$表示中心原子的对称波函数. 由于中心原子波函数只有 A_1 和 T_2 两种对称性，相当于 s 和 p 态波函数，所以只需要计算集团的 A_1 和 T_2 对称性的解. 在具体计算时，由于集团能级是一系列离散的能级，因此将(5.2.1)式中的 δ 函数用一个有一定宽度 Γ 的 Lorentz 型函数代替，

$$\delta(E - E_n) \approx \frac{\Gamma/\pi}{(E - E_n)^2 + \Gamma^2}. \tag{5.2.2}$$

由于晶体中每一个原子都是等价的，所以一个原子的局域态密度(5.2.1)应该等于晶体的态密度. 另一方面，由计算能带能直接求得晶体的态密度. 将两者进行比较，结果发现符合是相当好的. 图 5.2是由紧束缚方法，Pandey 等的经验参数[4]计算的 Si 能带. 图 5.3是由(5.2.1)式求得的 T_2 态的局域态密度. 在能量 $E<0$ 区域是价带态密度，$E>1.4$ eV 区域是导带态密度. 它的形状以及各个峰的能量位置都与由能带计算方法计算的结果相符[3]. 因此集团模型虽然不能求得晶体的能带，但只要集团取得足够大，就能求得晶体的能带位置以及态密度.

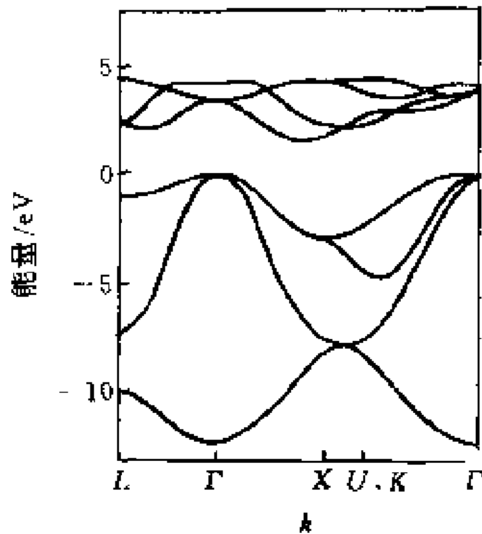


图 5.2　由紧束缚方法计算的 Si 能带

Dow 等人[5]用推广的 Huckel 集团模型计算了 GaAs 和 GaP 中等电子杂质 N 的能级. Huckel 方法取真实的原子轨道 ϕ_a 作为基函数，而令原子轨道的哈密顿量矩阵元为

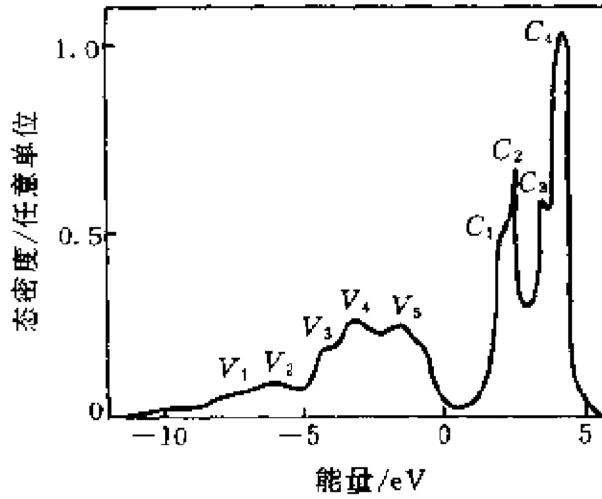


图 5.3　147 个 Si 原子集团的 T_2 局域态密度

$$\langle \phi_a | H | \phi_b \rangle = -\frac{1}{2} S_{ab} K_{ab} (I_a + I_b), \qquad (5.2.3)$$

其中

$$S_{ab} = \langle \phi_a | \phi_b \rangle \qquad (5.2.4)$$

是原子轨道的重叠积分，I_a 是原子 a 的电离势，K_{ab}是一个耦合常数，当 $a=b$ 时通常取为 1，$a \neq b$ 时取为一个可调常数. 他们计算了 35 个原子组成的集团. 首先调节系数 K，使得集团的"能隙"等于实际的能隙. 结果得到在 GaAs 和 GaP 中，N 将在能隙中产生一个 A_1 和一个 T_2 能级. 他们指认 A_1 能级是在实验中观察到的 GaP 的 A 线和 $GaAs_{1-x}P_x$ 的 N_x 辐射线. 但是在晶格没有弛豫的情况下，理论计算的 A_1 能级位置比实验值深得多. 在 GaAs 中，为导带底以下 1.06 eV，在 GaP 中，为导带以下 1.48 eV. 而实验值分别为 0 和 33 meV.

如果考虑周围最近邻的 Ga 原子向里位移，则将大大降低结合能. 对 GaP 和 GaAs，结合能随向里位移的变化值分别是 2.27 和 1.16 eV/Å. 但是这个变化对于说明理论和实验的差距仍是太小，例如向里位移 5%，只能使结合能减小 0.2～0.3 eV. 这是 Huckel 方法的局域性. 他们还发现杂质态的能量对于中心原子微扰势的大小是不敏感的. 例如中心原子 s 态电离势 I 改变±5 eV，

得到结合能的变化只是(+0.22,−0.25)eV 和(+0.15,−0.17) eV 分别对 GaP 和 GaAs. 这是所有深能级的特点. 其物理原因就是深能级波函数的主要成分,其实不是杂质原子的波函数,而是周围 Ga 原子的波函数. 因此受杂质原子电离势的影响很小.

作者用赝原子轨道作为基函数,利用集团方法计算了 Si 和 GaAs 中的空位[6],Si 中的深杂质能级[7]和流体静压力下 Si 中的深杂质能级[8]. 通常的经验赝势方法(见 1.2 节)用平面波作为基函数,为了用集团方法计算深能级,我们采用赝原子轨道作为基函数. 对每一个原子,取一个 s 轨道和 3 个 p 轨道,轨道采用高斯型

$$\begin{cases} f_s = \left(\dfrac{2\alpha_s}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha_s r^2), \\ f_x = \left(\dfrac{2^7\alpha_p^2}{\pi^3}\right)^{1/4} x\exp(-\alpha_p r^2), \end{cases} \tag{5.2.5}$$

其中 α_s, α_p 是变分参量,前面的系数是归一化常数. 将原子轨道组成布洛赫函数

$$\psi_m^j(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{R}_n} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n} f_m(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{\tau}_j), \tag{5.2.6}$$

其中 $j=1,2$ 代表一个元胞中的 2 个原子,m 代表 s 和 p 原子波函数. 将经验赝势(1.2.17)式作为晶体势场,计算能带. 首先计算 Γ 点($\boldsymbol{k}=0$)的能带能量. 由于在 Γ 点,布洛赫函数 ψ_s 和 ψ_p 分别属于 Γ_1 和 Γ_{15}表示,它们之间没有耦合,因此可以分别计算 Γ_1 和 Γ_{15}能级的能量. Γ_1 的能量只是变分参量 α_{s1}和 α_{s2}的函数 $E(\Gamma_1)=E(\alpha_{s1},\alpha_{s2})$,同理 $E(\Gamma_{15})=E(\alpha_{p1},\alpha_{p2})$. 根据 $E(\Gamma_1)$,$E(\Gamma_{15})$与实验数据的比较,就可以定出与实验数据符合最佳的变分参数 α_{sj}和 α_{pj}. 结果发现,由赝原子轨道作为基函数计算得到的能带与由平面波展开方法求得的能带符合得很好[6].

为了计算 Si 中的深能级[7],我们首先采用 Hamann 等人的方法[9]计算保持归一化的原子赝势 $v_l^{ps}(\boldsymbol{r})$,其中 l 是原子波函数的角动量. 因此原子赝势对不同角动量的态是不同的,也就是非局域

的. 再从$v_l^{ps}(\boldsymbol{r})$中减去价电子的赝电荷密度所产生的静电势和交换相关势,就得到核心离子的赝势$v_{\text{ion},l}^{ps}(\boldsymbol{r})$. 为了简单起见,作局域近似,也就是假定核心离子的局域赝势近似地等于s态($l=0$)的非局域赝势,

$$v_{\text{ion}}^{ps}=v_{\text{ion},l=0}^{ps}. \qquad (5.2.7)$$

再用局域离子赝势v_{ion}^{ps}计算各种原子的s和p态价电子的能量,结果发现,除了个别原子(如O),大部分原子的结果与由非局域离子

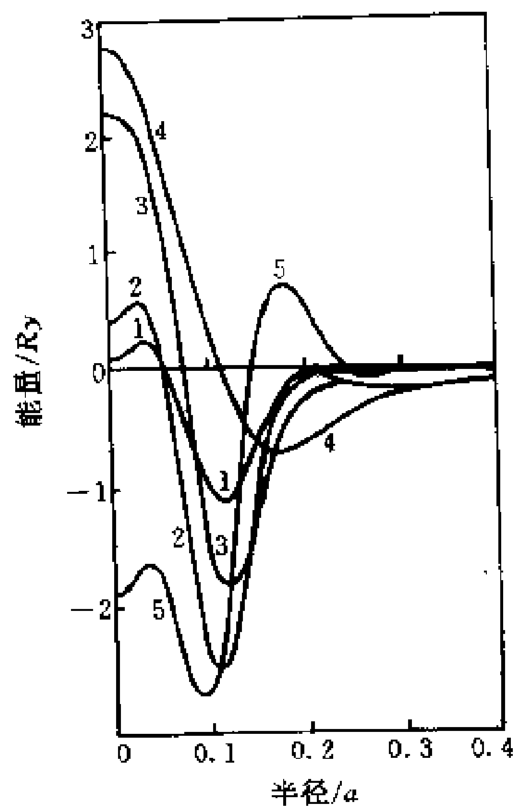


图 5.4　P,S,Se,Te,C 原子在 Si 中的屏蔽微扰势(曲线 1～5)

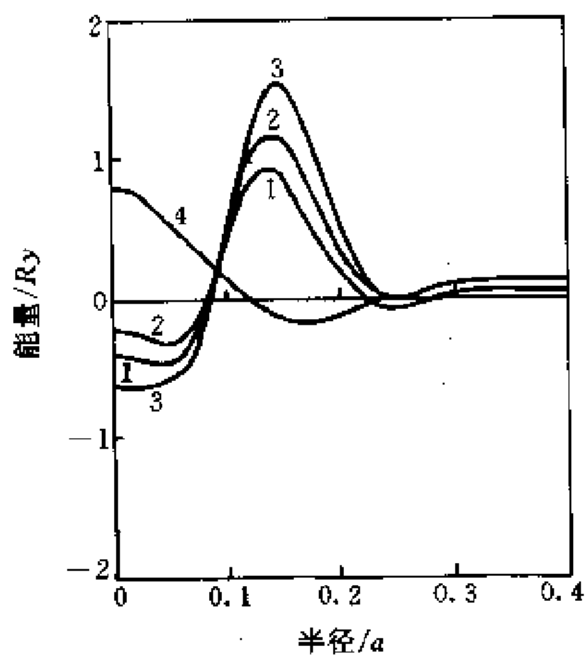


图 5.5　Al,Zn,Mg,Ge 在 Si 中的屏蔽微扰势(曲线 1～4)

以对称化赝原子波函数为基，集团薛定谔方程的久期方程为

$$|H_{mn} + \Delta v_{mn} - ES_{mn}| = 0, \qquad (5.2.11)$$

其中 H_{mn}，Δv_{mn}，S_{mn}分别为晶体哈密顿量矩阵元、微扰势矩阵元和重叠积分. 由于赝原子波函数具有相对长的"尾"，因此需要计算到第 5 个次近邻原子之间的相互作用. 取 83 个原子的集团，计算得到的各种杂质原子在 Si 产生的杂质能级位置以及与实验的比较示于表 5.3 中. 表中，负号的能量是相对于导带底的，正号的能量是相对于价带顶的. 波函数分量中的两个系数分别是中心原子波函数和最近邻原子对称波函数的系数.

表 5.3　Si 中各种杂质能级的位置以及与实验的比较

	杂质	类型	能级位置	实验值	波函数分量
	P	A_1	−0.0267	−0.0453	0.2853，−0.2427
	P	T_2	−0.0579	−0.0336	0.3095，−0.3409
	S	A_1	−0.4448	−0.61，−0.52	1.1641，−1.1451
	S	T_2	−0.1819	−0.18	0.5522，−0.6630
施主	Se	A_1	−0.1054		0.6004，−0.5475
	Se	T_2	−0.1852	−0.25，−0.52	0.5580，−0.6735
	Te	A_1	−0.0508		0.1186，−0.0862
	Te	T_2	−0.2100	−0.14，−0.37	0.6007，−0.7299
	Al	T_2	+0.0689	+0.0689	0.3316，0.6655
受主	Mg	T_2	+0.7854	+0.85	0.1420，0.8379
	Zn	T_2	+0.6589	+0.55，+0.62	0.2404，0.7672
等电子	C	A_1	−0.0627		0.6883，−0.6582

由表可见，各种杂质能级位置以及化学趋势大部分与实验一致. 从中还可以看出以下一些特点：

(1) 每个施主态都有 A_1 和 T_2 能级. 在有效质量理论中，是用谷轨道相互作用来解释 A_1、T_2 能级的分裂. 由于硅的导带极小在布里渊区的⟨100⟩方向，因此一共有 6 个等价的导带极小. 6 个简并的有效质量波函数通过微扰势的相互作用使得简并能级分裂成 A_1，T_2 和 E 能级，它们分别为 1 重、3 重和 2 重简并. 对浅施主能级来说，由于杂质态波函数的波矢 $\boldsymbol{k}$ 局域在导带极小附近，谷间相

互作用极小，因此 A_1 和 T_2 能级的分裂也较小[11]. 而由表 5.3 可见，对于深能级，A_1 和 T_2 能级之间的距离大，例如对于杂质 S，$E(T_2)-E(A_1)=306$ meV. 这是由于深能级波函数在实空间是局域态，在 k 空间不再局域于导带极小附近，因此各轨道之间的相互作用很强.

(2) 对浅施主态，A_1 态总是比 T_2 态深，这已经为实验所证实. 但对深能级就不一定，S 的 A_1 态较深，而 Se 和 Te 的 T_2 态较深. 原因可以从它们的屏蔽微扰势(图 5.4)看出：在 $r=0$ 附近，Se 和 Te 的屏蔽微扰势大于零，结果使 A_1 能级升高.

(3) 施主态的波函数具有反键态类型，也就是杂质原子的杂化键与相邻原子相对杂化键具有相同的分量，但是相反的符号.

(4) 受主能级都是 T_2 对称性. 二价受主态在能隙中的位置比一价受主态深得多. 深受主态的波函数都是成键态性质，但杂质原子波函数的分量较小，类似于空位的波函数.

利用集团模型方法还计算在流体静压力下，Si 中深能级位置变化的压力系数[8]. 与 1.3.4 节相同，采用硬原子赝势模型，这模型能够很好地得到能带随压力变化的压力系数. 在压力不是很大的情况下，晶体的体积(或者晶格常数)随压强作线性变化. 在加压状态下，晶格常数变化，赝势也变了，这时需要通过与平面波计算的能带压力系数相比较，重新调整赝原子波函数的变分参量 α_s 和 α_p，作为压力状态下集团的基函数. 用这种方法计算得到压强为 2×10^9 Pa下 Si 中深能级以及压力系数示于表 5.4.

由表 5.4 可见，对施主态，A_1 态有较大的负压力系数，与实验值[2]相符. T_2 态有较小的正压力系数. 而对受主态(T_2)，则有较大的负压力系数.

集团模型方法在实空间中进行计算，物理上比较直观. 它对杂质，缺陷微扰势，与周围原子的相互作用大小，以及杂质态波函数等都能给出一个直观的图象，便于分析讨论. 同时，只要能输入正确的屏蔽微扰势，就能求得比较合理的杂质能级位置.

表 5.4 Si 中杂质能级的压力系数（单位：10^{-8} meV/Pa）

	杂质	类型	正常态能级	加压态能级	压力系数	实验值
	P	A_1	−0.0267	−0.0031	−1.49	
	P	T_2	−0.0579	−0.0591	+0.06	
	S	A_1	−0.4448	−0.3952	−2.48	−2.05
	S	T_2	−0.1819	−0.1855	+0.18	
施主	Se	A_1	−0.1054	−0.0793	−1.30	−2.10
	Se	T_2	−0.1852	−0.1887	+0.17	
	Te	A_1	−0.0508	−0.0248	−1.30	−1.20
	Te	T_2	−0.2100	−0.2154	+0.27	
	Al	T_2	+0.0689	+0.0316	−1.86	
受主	Mg	T_2	+0.7854	+0.7609	−1.22	
	Zn	T_2	+0.8471	+0.6273	−1.58	

5.3 格林函数方法

研究深能级的另一种方法是在 $\boldsymbol{k}$ 空间中计算，通常称为格林函数方法. 从理论角度来看格林函数方法是一种严格的计算深杂质能级的方法，特别是自洽格林函数方法给出的深能级位置是最可信的.

杂质态满足的薛定谔方程为

$$(H_0 + \Delta V)\psi = E\psi, \tag{5.3.1}$$

其中 H_0 是晶体的哈密顿量，ΔV 是杂质引起的微扰势. 形式上将算符当作一个数，则方程(5.3.1)又可写为

$$\psi = G_0 \Delta V \psi, \tag{5.3.2}$$

其中

$$G_0 = \frac{1}{E - H_0}, \tag{5.3.3}$$

称为晶体的格林函数. 如果将波函数分成 A，B 两类，其中 A 是 ΔV 能作用到的函数子空间，B 是 ΔV 不能作用到的其他所有函数的子空间. 由于深能级杂质微扰势是一个短程势，它只作用到杂质

附近的很小的空间函数上，因此 A 是一个很小的函数空间，而 B 是无穷大的，包括了晶体中除了 A 以外的所有函数. 在 A 和 B 的函数表象中，则有

$$\Delta V = \begin{vmatrix} \Delta V_{AA} & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \tag{5.3.4}$$

$$G_0 = \begin{vmatrix} G_{AA} & G_{AB} \\ G_{BA} & G_{BB} \end{vmatrix}, \tag{5.3.5}$$

其中 G_{AA}等本身也是一个矩阵，它代表晶体格林函数 G_0 对函数子空间 A 中所有函数的矩阵元组成的矩阵. 其他矩阵也类似定义. 将(5.3.4)和(5.3.5)式代入(5.3.2)式，得到

$$(1 - G_0\Delta V)\psi = \begin{pmatrix} I - G_{AA}\Delta V_{AA} & 0 \\ -G_{BA}\Delta V_{AA} & I \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = 0.$$

即

$$(I - G_{AA}\Delta V_{AA})\psi_A = 0, \tag{5.3.6}$$

$$\psi_B = G_{BA}\Delta V_{AA}\psi_A. \tag{5.3.7}$$

能量本征值由方程(5.3.6)的系数行列式为 0 得到

$$\det|I - G_{AA}\Delta V_{AA}| = 0. \tag{5.3.8}$$

求得能量本征值后，再利用(5.3.6)和(5.3.7)式，即可求得波函数 ψ_A 和 ψ_B.

波函数的归一化要求$\langle\psi|\psi\rangle=1$. 利用(5.3.2)式，有

$$\langle\psi|\Delta V G_0^2 \Delta V|\psi\rangle = 1. \tag{5.3.9}$$

由于

$$G_0^2 = \frac{1}{(E - H_0)^2} = -\frac{\partial G_0}{\partial E}, \tag{5.3.10}$$

因此得到

$$-\left\langle\psi_A\left|\Delta V_{AA}\frac{\partial G_{AA}}{\partial E}\Delta V_{AA}\right|\psi_A\right\rangle = 1. \tag{5.3.11}$$

作为波函数归一化的附加条件.

可以证明[12]，由杂质态引起的晶体态密度的变化为

$$
\begin{cases}
\delta N(E) = \dfrac{1}{\pi} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\gamma(E), \\
\gamma(E) = - \arctan\left(\dfrac{\mathrm{Im}D(E)}{\mathrm{Re}D(E)} \right), \\
D(E) = \det |I - G_{AA}\Delta V_{AA}|,
\end{cases}
\tag{5.3.12}
$$

其中 $\gamma(E)$ 称为相移. 由于 A 是一个小的函数空间,因此方程(5.3.8)和(5.3.12)的计算都是在一个小的函数范围内进行,也就是行列式方程的维数不会很大. 但是另一方面,G_{AA}的计算需要对包括导带,价带在内的 10 个带,布里渊区中所有 $\boldsymbol{k}$ 点求和,同时G_{AA}又是能量 E 的函数,需要在有关能量的范围内逐点计算 G_{AA},因此这部分的计算工作量也是不小的.

格林函数 G_0 对原子波函数 α 和 β 的矩阵元为

$$
G_{\alpha\beta}(E) = \lim_{\epsilon\to 0^+} \sum_{n\boldsymbol{k}} \frac{\langle \alpha | n\boldsymbol{k} \rangle \langle n\boldsymbol{k} | \beta \rangle}{E - E_{n\boldsymbol{k}} + \mathrm{i}\epsilon}, \tag{5.3.13}
$$

其中 $E_{n\boldsymbol{k}}$是第 n 个能带波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的布洛赫态的能量,$|n\boldsymbol{k}\rangle$是相应的布洛赫波函数. (5.3.13)式是由格林函数的定义(5.3.3)式,再利用能带态的完备性$\sum_{n\boldsymbol{k}} |n\boldsymbol{k}\rangle\langle n\boldsymbol{k}| = 1$ 得到的. 利用公式

$$
\lim_{y\to 0^+} \frac{1}{x + \mathrm{i}y} = \mathrm{P}\left(\frac{1}{x} \right) - \mathrm{i}\pi\delta(x), \tag{5.3.14}
$$

则(5.3.13)式可写为

$$
\begin{aligned}
G_{\alpha\beta}(E) = &\mathrm{P}\left[\sum_{n\boldsymbol{k}} \frac{\langle \alpha | n\boldsymbol{k} \rangle \langle n\boldsymbol{k} | \beta \rangle}{E - E_{n\boldsymbol{k}} + \mathrm{i}\epsilon} \right] \\
&- \mathrm{i}\pi \sum_{n\boldsymbol{k}} \langle \alpha | n\boldsymbol{k} \rangle \langle n\boldsymbol{k} | \beta \rangle \delta(E - E_{n\boldsymbol{k}}).
\end{aligned}
\tag{5.3.15}
$$

P 代表主值积分符号. 如果 $\alpha=\beta$,则格林函数矩阵元 $G_{\alpha\alpha}(E)$的虚部就等于$(-\pi)$乘以 α 态上的局域态密度. 当 $\alpha\neq\beta$ 时,定义谱函数

$$
A_{\alpha\beta}(E) = \sum_{n\boldsymbol{k}} \langle \alpha | n\boldsymbol{k} \rangle \langle n\boldsymbol{k} | \beta \rangle \delta(E - E_{n\boldsymbol{k}}). \tag{5.3.16}
$$

则可以证明

$$G_{\alpha\beta}(E) = \mathrm{P}\int \frac{A_{\alpha\beta}(E')}{E - E'}\mathrm{d}E' - \mathrm{i}\pi A_{\alpha\beta}(E). \qquad (5.3.17)$$

所以在实际计算中，先计算谱函数 $A_{\alpha\beta}(E)$ 作为能量 E 的函数，得到格林函数的虚部，再由(5.3.17)式通过对 $A_{\alpha\beta}(E)$ 的一个主值积分，求得格林函数的实部.

图 5.6 就是用紧束缚格林函数方法计算得到的 Si 的格林函数实部和虚部在中心原子 s 和 p 态上的矩阵元作为能量 E 的函数[13]. 由图可见，它们的虚部的负数正是 s 和 p 态的局域态密度. 由于紧束缚方法得到的导带是密集的(见图 5.2，图 5.3)，因此它的导带态密度是非常高的. 假定微扰势只集中在杂质原子或缺陷上(在位势)，则利用方程(5.3.8)就可以求得

$$G_{AA}(E) = \frac{1}{\Delta V}. \qquad (5.3.18)$$

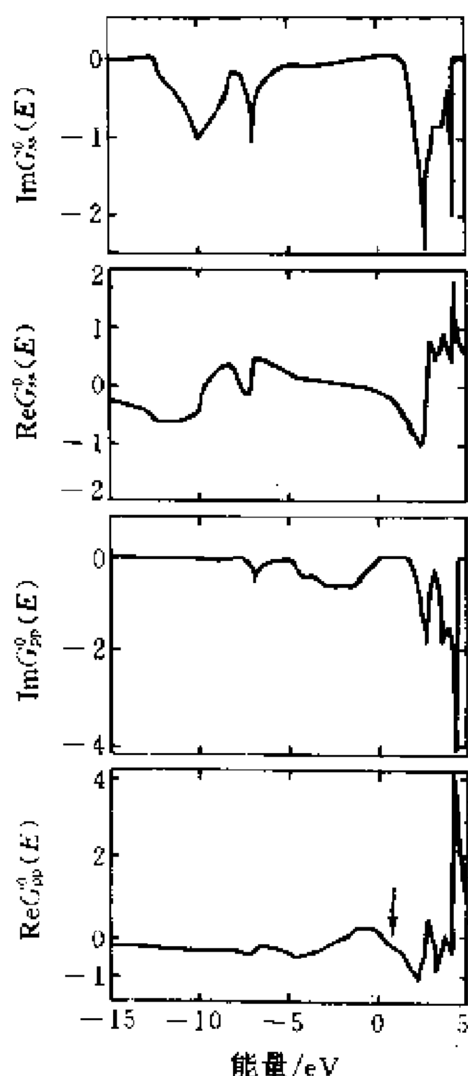


图 5.6 Si 的 $G_{ss}(E)$ 和 $G_{pp}(E)$ 的实部和虚部

在能隙中局域态密度为零，也就是格林函数的虚部为零，因此方程(5.3.18)是一个实数方程，它确定了在能隙中的杂质或缺陷能级的位置. 对于 Si 的空位，相当于微扰势 ΔV 为无穷大，则格林函数矩阵元实部的零点对应于空位能级的位置，如图 5.6 上的箭头所示. 由此得到 Si 空位在能隙中有一个 T_2 能级(p 对称性)，位于价带顶以上 0.27 eV，而 A_1 能级(s 对称性)则不在能隙中，它位于价带顶以下 0.8 eV. 在价带或

导带中的杂质、缺陷态称为共振态，它的能量不能由方程(5.3.18)或(5.3.8)确定，而需要求晶体态密度的变化 $\delta N(E)$((5.3.12)式). 在$\delta N(E)$作为能量 E 的函数曲线上会看到一些尖峰，它们就对应于杂质、缺陷的共振态. 由(5.3.18)式还可以看出，由于微扰势 ΔV 在分母上，当它变化很大时，例如由 +1 eV 变化至 $+\infty$，$1/\Delta V$ 改变不大. 因此它对能级位置的影响不大，这是深能级的一个特点.

Bernholc 等[14]和 Baraff 等[15]在 1978 年用赝势的自洽格林函数方法同时计算了 Si 中空位的能级，在当时被认为是达到了深能级理论计算的最高峰. 他们得到的 Si 空位 T_2 能级分别为价带顶以上 0.8 eV 和 0.7 eV，以及 A_1 能级在价带顶以下 1.1 eV. 图 5.7是 Baraff 等[15]计算得到的 Si 自洽空位势.

此外，Bachelet 等[16]还用这同样方法计算 GaAs 中的 Ga 和 As 空位的能级. 它们与由其他理论方法求得的 Ga 和 As 空位能级列于表 5.5 中. 由表可见，由各种理论方法得到的结果差别还是很大的，当然赝势自洽格林函数方法的结果(D)应该是最精确的.

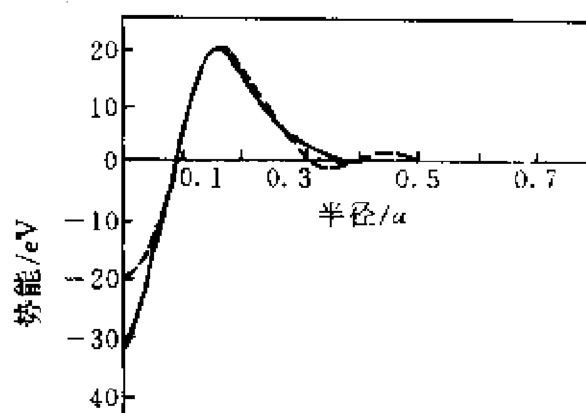


图 5.7 Si 的自洽空位势(实线)

表 5.5 GaAs 中的 V_{Ga}和 V_{As}能级 (能隙 0~1.54 eV)

A：缺陷晶体方法， B：经验紧束缚方法，

C：自洽 Xα 方法， D：自洽格林函数方法[16]

	A		B		C		D	
	A_1	T_2	A_1	T_2	A_1	T_2	A_1	T_2
V_{Ga}	0.2	0.3	−0.6	0.02	−0.98	0.55	−1.0	0.06
V_{As}	1.18	1.25	0.71	1.47	0.86	1.33	−0.8	1.08

GaP 中的 N 替代 P 杂质是一个等电子杂质，因为 N 和 P 都是 5 价的，共有 5 个价电子．因为所有的价电子正好填满了价带，所以杂质势不包含长程库仑势尾巴，而只是由两个原子不同引起的短程势差．这样一种短程的微扰势特别适合于用格林函数方法研究，见(5.3.4)式，其中 A 是一个小的函数空间．正如 5.1 节中所介绍的，GaP 和 GaP_xAs_{1-x}中的 N 杂质波函数中包含了大的 $\boldsymbol{k}=0$的分量，使得原来不发光的 GaP 和 GaP_xAs_{1-x}材料变成能发光的，因而在技术上有很大的应用．Jaros 等[17]用自洽格林函数方法计算了 $GaP_xAs_{1-x}(0<x<1)$合金中杂质能级，如图 5.8 中(+)所示．

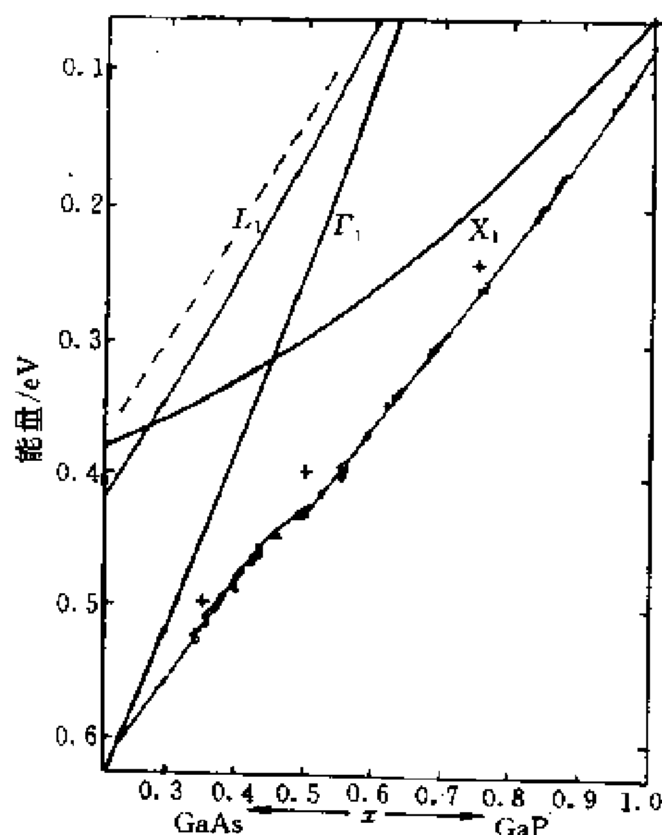


图 5.8 GaP_xAs_{1-x}中 N 杂质能级随组分 x 的变化

(+)是理论结果，(∘)是实验结果

由图可见，当 P 组分 $x>0.45$ 时，最低能级是 X_1 的能级，因而是间接能隙半导体，一般情况下是不能发光的．图 5.9 是 N 在

GaP 中的自洽杂质赝势[17]. 由于 N 原子比 P 原子小，它的原子势比较深，范围比较小. 因此微扰杂质势在 $r<1$ Å 处是吸引势，$r>1$ Å 处是排斥势，当 r 比较大时趋于零，因而是短程势.

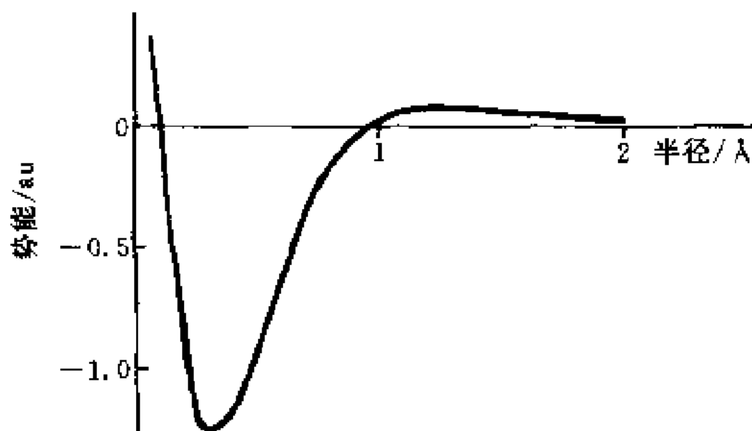


图 5.9 GaP 中 N 的自洽杂质赝势

1au = 2Ry

这一节的计算结果虽然是比较精确的，但是这种计算只是对理想晶格空位进行的，没有考虑晶格的畸变. 实验表明，由杂质态上不同数目电子的填充，将引起缺陷周围晶格的畸变，同时还将降低相对于缺陷中心的点群对称性，使得简并的缺陷能级发生分裂和位移. 这种效应称为 Jahn-Teller 效应. 所以为了与实验结果比较，必须考虑 Jahn-Teller 效应.

5.4 Jahn-Teller 效应[18]

Hellmann-Feymann 原理假定，对于一个电子和核组成的系统，可以将它的总势能写成电子和核坐标的显函数，$V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{Q})$，并且 $V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{Q})$ 对某一个核坐标的微分 $\partial V/\partial Q_k$ 存在. Hellmann-Feymann 原理为：作用在核上的广义力就等于

$$F_k = -\langle i|\partial V/\partial Q_k|i\rangle, \tag{5.4.1}$$

其中 $|i\rangle=\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{Q})$ 是电子态，$\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{Q}$ 分别是电子和核的坐标. 如果

F_k 对于一定的核位形(configuration)不等于零,则这位形将是不稳定的.它将发生畸变,直至 F_k 等于零. Jahn-Teller 原理为:如果没有畸变时 $(Q_k=0)\,|i\rangle$ 是一个简并态,则对于某些非全对称坐标 Q_k, F_k((5.4.1)式)不等于零.

Jahn-Teller 原理可以用基本群论加以证明.令 Q_k(因而 $\partial V/\partial Q_k$)按照不可约表示 Γ' 的某一个分量变换,$|i\rangle$ 按照表示 Γ 的分量变换.则如果矩阵元(5.4.1)不等于零,则要求表示的直接乘积 $\Gamma\times\Gamma'\times\Gamma$ 中必须包含全同表示 Γ_1,也就是 Γ' 必须包含在平方乘积 $[\Gamma^2]$ 中.如果 Γ 是非简并的,则 $[\Gamma^2]=\Gamma_1$,则 Γ' 必须是 Γ_1,也就是畸变是对称畸变,它不降低系统的对称性.

如果 Γ 是简并的,则将会有一个或几个非对称(非 Γ_1)的表示包含在 $[\Gamma^2]$ 中.非对称表示的畸变,例如四角畸变,将降低系统的对称性,使简并的电子能级分裂.

当简并电子能级上有电子占据时,电子和核系统的总势能可以在 $Q_k=0$ 点对所有的 Q_k 作泰勒展开,则电子的哈密顿量

$$H_e = H_0 + \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial Q_k}\right) Q_k + \cdots, \tag{5.4.2}$$

其中 H_0 是电子在初始状态,即 $Q_k=0$ 时的哈密顿量.假设 H_0 有一个 g 重简并的本征能量 E_0,它的波函数按照表示 Γ 的分量变换,则由一级微扰理论,哈密顿量(5.4.2)矩阵元至 Q_k 的一级为

$$H_{ij} = E_0\delta_{ij} + \sum_k h_{ij}(k) Q_k, \tag{5.4.3}$$

其中

$$h_{ij}(k) = \langle i|\partial V/\partial Q_k|j\rangle. \tag{5.4.4}$$

如果 $\partial V/\partial Q_k$ 按照非对称表示变换,则由(5.4.3)式得到,电子 g 重简并的能级将发生分裂,其“重心”仍保持不变.

电子和核总系统的一级哈密顿量

$$H_{ij}^{\mathrm{eN}} = E_0\delta_{ij} + \sum_k \left[\frac{1}{2}\left(\frac{p_k^2}{\mu_k} + \mu_k\omega_k^2 Q_k^2\right)\delta_{ij} + h_{ij}(k) Q_k\right]. \tag{5.4.5}$$

上式中由于 Q_k 的线性项和二次项同时存在，因此在某一个 Q_k 处，存在能量极小，它的能量值比没有畸变($Q_k=0$)时的能量低，系统发生畸变，最后在能量极小所对应的 Q_k 处达到平衡. 因而证明了 Jahn-Teller 原理.

在 70 年代有许多理论和实验研究了 Jahn-Teller 效应. 直至 1979 年 Baraff 等人的理论工作[19]和 1980 年 Watkin 等人的实验工作[20]才对硅中空位的 Jahn-Teller 效应有一个比较清楚的了解. 这里先介绍实验结果[20].

硅中的空位能级是由空位周围的 4 个悬键态形成的. 根据5.3节中的理论计算，这 4 个悬键态组成了一个 A_1 态，位于价带顶以下 1.1 eV 处，和一个 T_2 态，位于价带顶以上 0.7 eV 处[15]. 在正常情况，悬键态上的 4 个电子，有 2 个填在 A_1 能级上，有 2 个填在 T_2 能级，这个态称为 V^0 态. 如果少一个价电子，则为 V^+态，多一个价电子，则为 V^-态. 因此由填充电子数目的不同，可以得到不同的荷电态 V^{--}, V^-, V^0, V^+, V^{++}. 实验测得的是电子在不同的荷电态之间跃迁的能量，如图 5.10(c)所示[20]. 其中 −/0 表示电子由 V^-态跃迁至 V^0 态的能量. 其中(b)是仅考虑电子相关能引

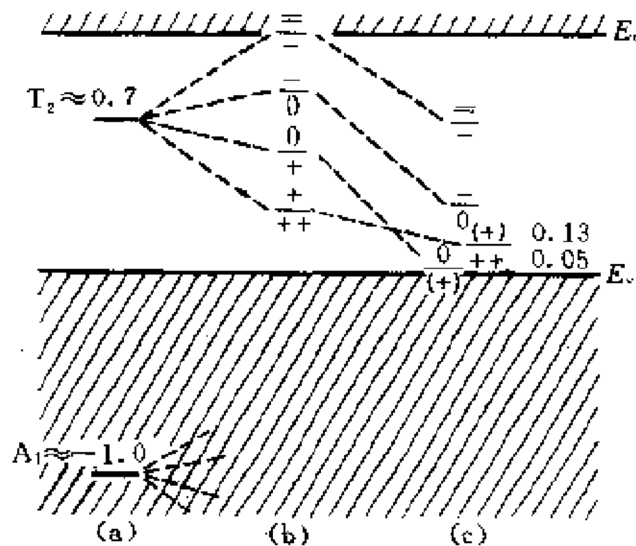


图 5.10　Si 中空位态 Jahn Teller 效应引起 T_2 能级分裂的实验结果

起的能级分裂，取相关能 $U\approx0.3$ eV.

由图可见，为了解释实验结果，光考虑电子的相关能是不够的，必须考虑晶格畸变引起的 Jahn-Teller 效应. 值得注意的是在图5.10中，单重的施主能级(0/+)位于 $E_v+0.05$ eV 处，它低于位于 $E_v+0.13$ eV 的双重施主能级(+/++). 这种颠倒的 $-U$ 的次序是 Jahn-Teller 效应的结果. 这一结果首先由 Baraff 等[19]在理论上预言了.

Baraff 等考虑了 3 个荷电态 V^0，V^+和 V^{++}，由电子自旋共振实验[21]得出它们是和四角晶格畸变相联系. 令四角畸变时一个单原子的位移为 Q，在 T_2 能级上的电子占据数为 N_T(2，1，或者 0). 定义 μ 为将一个电子转移至电子库所需的能量(化学势). $E_1(Q)$ 为将一个电子从价带顶转移至 T_2 能级的能量，T_2 能级原来是空的，晶格畸变是 Q. $E_2(Q)$为将第二个电子从价带顶转移至 T_2 能级的能量. 总系统的能量零点取在 $Q=0$，$N_T=0$ 的参考态能量. 因为参考态是对称的，只有 Q 的平方项，系统能量中 Q 的线性项仅由 E_1 和 E_2 贡献. 因此三个态的能量分别为

$$\begin{cases} V^{++}: \quad N_T = 0, \quad E_0(Q) = \dfrac{1}{2}gQ^2, \\ V^{+}: \quad N_T = 1, \quad E_1(Q) = \dfrac{1}{2}gQ^2 + \varepsilon_1(Q) - \mu, \\ V^{0}: \quad N_T = 2, \quad E_2(Q) = \dfrac{1}{2}gQ^2 + \varepsilon_1(Q) + \varepsilon_2(Q) - 2\mu, \end{cases} \tag{5.4.6}$$

其中 g 是核坐标的能量系数，$\varepsilon_1(Q)$与 Q 成线性关系，$\varepsilon_2(Q)$与 $\varepsilon_1(Q)$相差电子相关能 U，

$$\begin{cases} \varepsilon_1(Q) = \varepsilon_L - VQ, \\ \varepsilon_2(Q) = \varepsilon_1(Q) + U. \end{cases} \tag{5.4.7}$$

将(5.4.7)式代入(5.4.6)式，得到

$$
\begin{cases}
E_0(Q) = \frac{1}{2}gQ^2, \\
E_1(Q) = \frac{1}{2}g\left(Q - \frac{V}{g}\right)^2 + \varepsilon_L - \mu - \frac{V^2}{2g}, \\
E_2(Q) = \frac{1}{2}g\left(Q - \frac{2V}{g}\right)^2 + 2\varepsilon_L + U - 2\mu - \frac{2V^2}{g}.
\end{cases}
\tag{5.4.8}
$$

由上式可见，$E_0(Q)$，$E_1(Q)$，$E_2(Q)$能量极小分别位于 $0, V/g$ 和 $2V/g$，并且与化学势 μ 有关. 对化学势 $\mu=0.045$ 和 0.30 eV，E_0，E_1，E_2 与 Q 的关系如图 5.11(a)和(b)所示. 由图可知，对不同的 μ，最低能量的态是不同的.

由(5.4.8)式可求得最低能量值(平衡能量)与化学势 μ 的关系

$$
\begin{cases}
E_0(\mu) = 0, \\
E_1(\mu) = \varepsilon_L - \mu - E_{JT}, \\
E_2(\mu) = 2E_1(\mu) - \eta,
\end{cases}
\tag{5.4.9}
$$

其中

$$
E_{JT} = \frac{V^2}{2g}, \quad \eta = 2E_{JT} - U. \tag{5.4.10}
$$

取 $\eta>0$，E_0，E_1，E_2 与 μ 的关系如图 5.11(c)所示. 由图可见，对任意的 μ，最低态是 $E_0(\mu)$或者 $E_2(\mu)$，而 $E_1(\mu)$总是激发态. 条件 $\eta>0$ 表示 $E_{JT}>U/2$，这通常称为 Anderson 负 U 系统的条件[22].

利用自洽格林函数计算和 Keating 的力常数模型，Baraff 等得到

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_L &= 0.42 \pm 0.1\ \text{eV}, \\
U &= (0.25 \pm 0.05)\text{eV}, \\
V &= 2.25\ \text{eV/Å}, \\
g &= 14.8\ \text{eV/Å}^2,
\end{aligned}
$$

由此得到 $E_{JT}=0.17$ eV，并且 V^+ 和 V^0 态的平衡畸变分别为

$Q=0.15$ Å 和 $Q=0.30$ Å. 不同电荷态之间的激活能可以由图 5.11(a)或(b)中各曲线交点与最低点能量差估计. 根据这些数据,得出(0/+)和(+/++)的激活能大致相等,约为 0.16 eV,而实验结果分别为 0.05 和 0.13 eV[20](见图 5.10(c)).

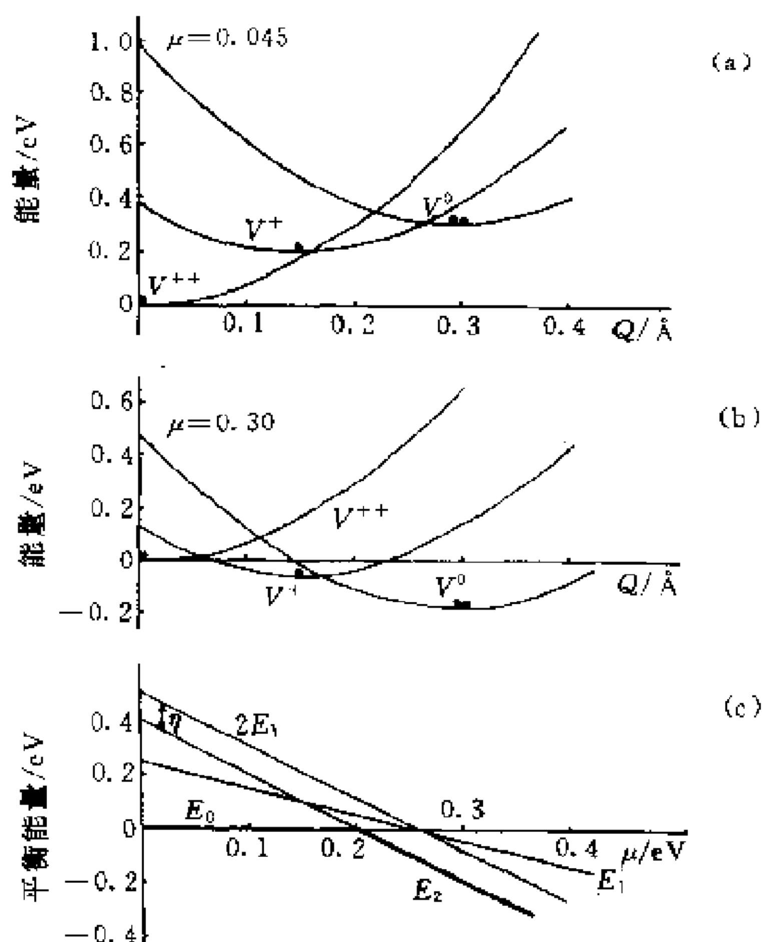


图 5.11 Si 中空位电荷态 V^0,V^+和 V^{++}能量与 Q 的关系[19]

(a) $\mu=0.045$ eV; (b) $\mu=0.30$ eV;

(c) 平衡能量与化学势 μ 的关系

由本节的讨论可知,由于 Jahn-Teller 效应,使得当 $E_{JT}>U/2$ 时,系统变成负 U 体系,也就是两个电子占据态 V^0 的能量将低于一个电子占据态 V^+的能量.

5.5 过渡金属杂质态

过渡金属离子外层除了 4s 和 4p 电子以外，还有 3d 电子. 3d 电子相对于 4s 和 4p 电子轨道来说，是比较局域的. 它的轨道能量随着离子的荷电数 Z 增加而降低，从 Cr($Z=24$)的 3d 能级高于 4s 能级 0.9 eV，到 Mn($Z=25$)，两者接近；Fe($Z=26$)的 3d 能级低于 4s 能级 2 eV，一直到 Co($Z=27$)，低 3.3 eV；Zn($Z=30$)，低 4.8 eV. 随着 d 能级的变化，它与周围本底原子的轨道成键状况有很大的不同. 同时，过渡金属杂质原子在半导体有替代和间隙两种位置存在. 这些因素都决定了半导体中过渡金属杂质态有一系列特殊的性质.

首先考虑替代位置的情况. 过渡杂质原子的 d 轨道在四面群体(T_d)的对称操作下，分解为 T_2 和 E 表示的基函数，在晶格场作用下，这两个能级的能量会发生分裂. 而最近邻 4 个原子的相对于杂质原子的 4 个杂化键(悬键)分解为 T_2 和 A_1 表示的基函数，它们形成了空位能级，T_2 能级在禁带中，A_1 能级在价带里. 作为零级近似，可以认为过渡杂质原子的 E 能级是相对孤立的，不受周围原子的影响. 而 T_2 能级将与空位的 T_2 能级相互作用. 随着过渡杂质 Z 的增加，d 原子的 T_2 能级逐渐下降，当它与空位能级相交时，会发生强的相互作用，形成能级的反交叉，如图 5.12 所示. 图中两条虚直线分别代表没有相互作用时，杂质的 T_2 能级和空位的 T_2 能级. 实线是相互作用以后形成的能级. 由图可见，随着 Z 的增大，在能隙中将产生一个杂质能级，而另一个能级逐渐深入价带内. 由波函数分析可知，禁带中的能级主要是由周围 4 个原子的悬键态组成，类似于空位的波函数，而只有深入在价带内的杂质态才是真正由 d 电子态组成. 图 5.13 是用自洽格林函数方法计算得到的 Si 中各种过渡杂质态的位置[23]，其中过渡元素自右至左按照 Z 增加方向排列，与图 5.12 是一致的. 由图可见，其中有两组 T_2 能

级，其变化趋势与图 5.12 是完全一致的.

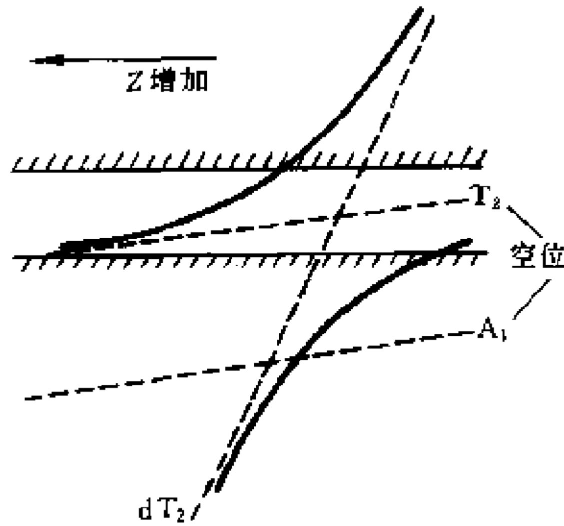


图 5.12 替代过渡杂质 T_2 能级与半导体空位能级的相互作用

Hemstreet[24]用自洽 Xα 散射波方法取 TSi_4H_{12}（T 代表过渡杂质原子）集团进行了计算，得到了类似的结果. 他分析了禁带中 T_2 能级的 d 电子态占的比例，Ni：9%，Cu：4%，Zn：0%，可见随着 Z 增大，能级趋于空位能级. 在图 5.13 中还可以看到一组 E 能

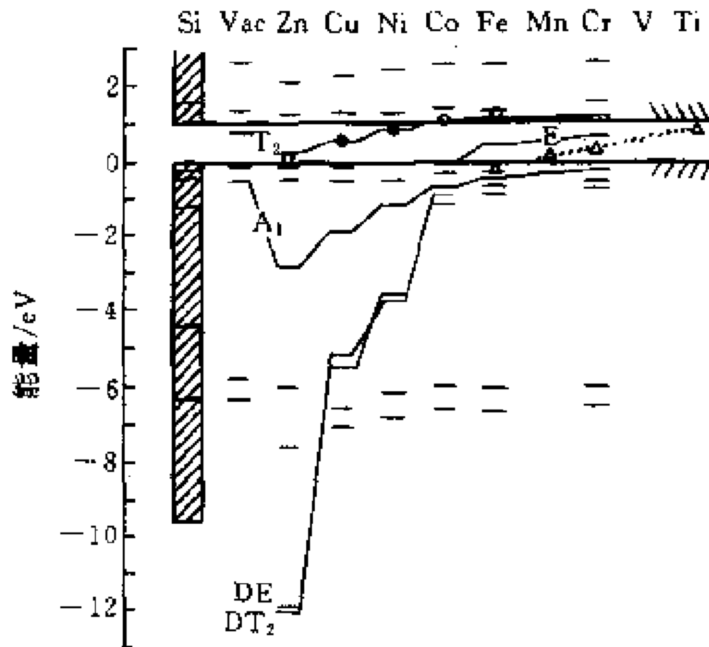


图 5.13 Si 中替代过渡杂质能级位置

级，它随着 Z 的增大而逐渐下降，但并不与 T_2 能级同步. 说明晶格场引起的分裂对不同杂质原子是不同的.

间隙位置的情形. 间隙原子周围也有 4 个最近邻原子，6 个次近邻原子和 12 个最接近的键，最接近的键分别标为：(12)，(13)，(14)，(21)，(23)，(24)，(31)，(32)，(34)，(41)，(42)，(43)，其中(12)键表示位于原子 1 指向原子 2 的键，余此类推，如图 5.14所示.

其中每个键(图 5.14 中两个原子间的连线)由相对两个原子的杂化键组成，它们分别组成了成键态和反键态，能量分别位于价带顶和导带底附近. 同样晶体相对于间隙原子(图 5.14 中的 0 原子)也具有四面体对称性(T_d 群)，因而过渡杂质的 d 电子态分解为 T_2 和 E 表示，而周围 12 个成键态和反键态分解为：$A_1+2T_2+E+T_1$ 表示. 计算表明，在间隙原子的情形，d 电子态在晶体场下引起的 T_2 和 E 能级分裂较小，并且 E 态总是高于 T_2 态，所以以下只考虑 T_2 和 E 态能级随过渡杂质 Z 的变化.

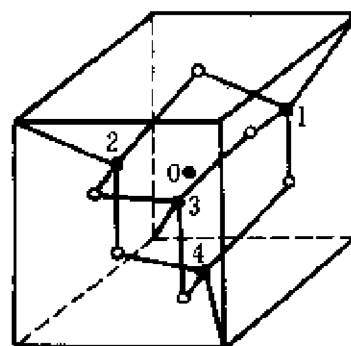


图 5.14 间隙原子(0)和 4 个最近邻原子(• 表示)，6 个次近邻原子(◦ 表示)，以及 12 个键(原子间连线)

类似于替代原子的情形，当 d 态能量随着 Z 增大而下降时，它将与晶体的反键态(导带态)能级相交，形成能级的反交叉，如图 5.15所示. 由图可见，由于能级的反交叉，使得 d 能级随 Z 变化的斜率变缓，因而有更多的杂质能级位于禁带内. 这些杂质能级具有反键态的性质.

图 5.16(a)是用自洽 Xα 散射波方法，取 $TSi_{10}H_{16}$集团计算得到的 Si 中间隙过渡杂质的能级[25]. 由图可见，它随 Z 的变化趋势与图 5.15 的示意图是一致的. E 能级和 T_2 能级的变化趋势一致，它们之间分裂能量较小. 图 5.16(b)是中心原子的波函数分量随

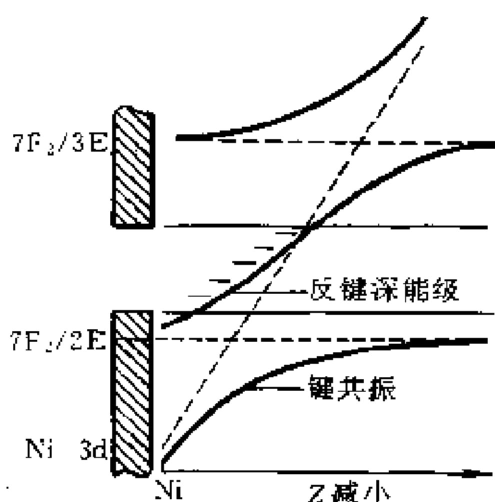


图 5.15 间隙过渡杂质 E 能级与半导体反键态、成键态能级的相互作用

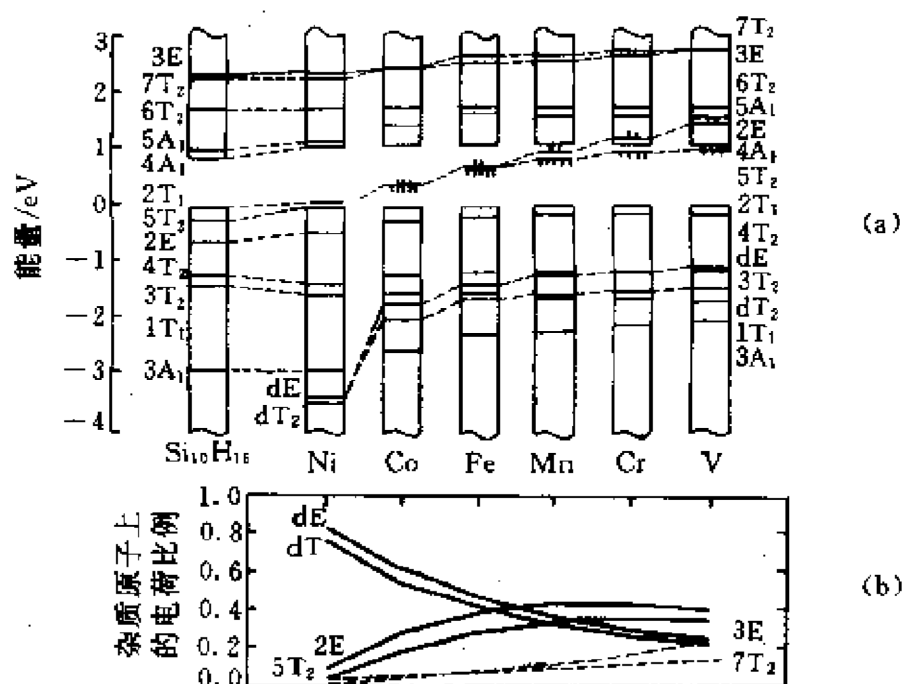


图 5.16 (a) Si 中间隙过渡杂质能级位置

(b)中心原子波函数比例随不同原子的变化

不同原子的变化. 随着 Z 减小(由 Ni 至 V),最低能级 dE,dT_2 由 0.8降至 0.3,能级由价带底逐渐向价带顶移动. 而禁带中的 2E 和 $5T_2$ 能级由 0.1 增加到 0.4,能级由价带顶移向导带底. 中心原子

波函数的比例反映了它和周围相互作用的强弱，比例高则说明相互作用弱，比例低则反之，这与图 5.15 也是一致的.

硅中过渡元素杂质能级的实验值[26]列于表 5.6，为了与图 5.12～5.16 一致，它们是按照原子序数 Z 减小的次序排列的. 由表 5.6 可见，这些过渡元素杂质大致可分成三组，第一组：Zn，Cu，Ni，Co 产生多重的受主能级，第二组：Fe，Mn，Cr 产生单重的施主能级，第三组：V，Ti 没有能级. 实验证明，第一组过渡杂质原子是在替代位置，由图 5.13 可见，它们在能隙中产生 T_2 能级，其性质类似于空位能级，因而是受主(A). 由 5.4 节的讨论知道，由于 Jahn-Teller 效应，不同电子填充将形成多重态. 第二组过渡杂质原子是在间隙位置，由图 5.16 可见，它们在禁带中能级是反键态，因而是施主(D). 而第三组原子 V，Ti 的能级已经进入导带，所以在禁带中没有能级.

表 5.6 硅中过渡元素杂质能级的实验值

(单位：eV，以价带顶为能量原点)

杂质	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti
组态	$d^{10}s^2$	$d^{10}s^1$	d^8s^2	d^7s^2	d^6s^2	d^5s^2	d^5s^1	d^3s^2	d^2s^2
杂质能级	0.60(A)	0.52(A)	0.82(A)	0.62(A)	0.40(D)	0.53(D)	0.74(D)		
	0.31(A)	0.37(A)	0.23(A)	0.52(A)					
		0.24(A)		0.35(A)					

Lannoo 等提出了一个简单的缺陷分子模型[27,28]，比较直观地描写了半导体中替代过渡杂质能级的形成以及电子填充引起的多重态的分裂. 以中性 Cr 原子(文献[27]中表示为 Cr^{3+})在 GaAs 中为例，缺陷分子模型如图 5.17 所示. 缺陷分子模型实际上是一个最小的集团模型，只包含了中心的杂质原子和 4 个最近邻原子相对于杂质原子的 4 个悬键，其他向外指向的键不包括在内. 中心过渡杂质原子的价电子有 s 态和 d 态，d 态在四面体群对称的晶格场下将分裂为 T_2 和 E 能级. 周围 4 个悬键组成了空位态. 它们的波函数为 T_2 和 A_1 态. 这样杂质原子的 s 态(A_1)将与空位的 A_1

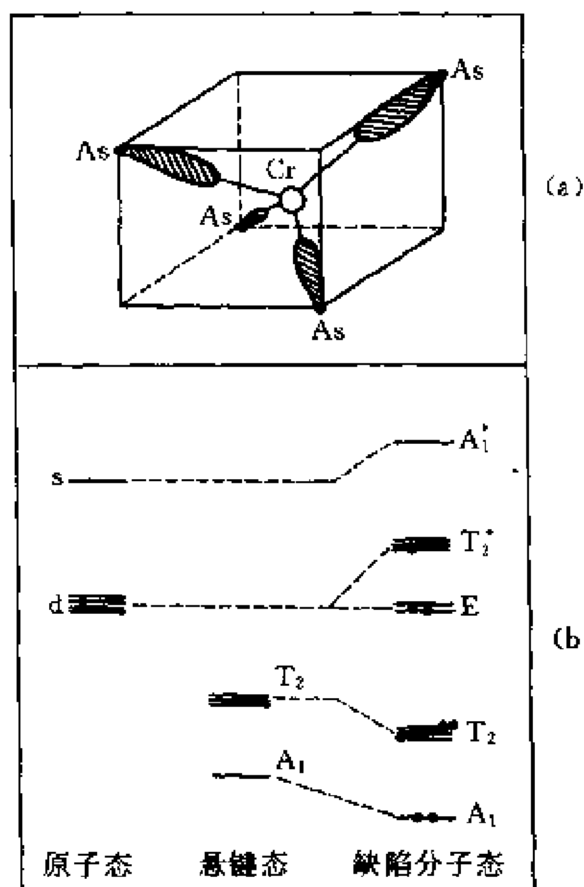


图 5.17 (a) 缺陷分子模型；(b) 缺陷分子态的形成

态相互作用，形成 A_1 和 A_1^* 能级. 它们分别深入于价带和导带内，如图 5.17(b)所示. 而杂质原子的 E 态，由于没有最近邻的键态与它相互作用，因此它们位置将基本保持不变. 杂质原子的 T_2 态将与空位态的 T_2 态相互作用，形成 T_2 和 T_2^* 态，T_2^* 态通常位于禁带内，这是我们关心的.

T_2 态相互作用哈密顿量可以写成

$$H_d = \begin{vmatrix} E_d & V \\ V & E_v \end{vmatrix}, \tag{5.5.1}$$

其中 E_d 和 E_v 分别是杂质原子和空位态的 T_2 态的能量. V 是它们之间相互作用能量. 由(5.5.1)可以容易地求 T_2 和 T_2^* 态的本征能量

$$E(\mathrm{T}_2,\mathrm{T}_2^*) = E_0 \pm (\delta^2 + V^2)^{1/2}, \tag{5.5.2}$$

其中

$$E_0 = \frac{1}{2}(E_\mathrm{d} + E_\mathrm{v}), \quad \delta = \frac{1}{2}(E_\mathrm{d} - E_\mathrm{v}). \tag{5.5.3}$$

相应的本征函数是

$$\begin{cases} |\mathrm{T}_2\rangle = \alpha|\mathrm{t_d}\rangle + \beta|\mathrm{t_v}\rangle, \\ |\mathrm{T}_2^*\rangle = \beta|\mathrm{t_d}\rangle - \alpha|\mathrm{t_v}\rangle, \end{cases} \tag{5.5.4}$$

$$\begin{cases} \alpha^2 = \dfrac{1}{2}\left[1 - \dfrac{\delta}{(\delta^2 + V^2)^{1/2}}\right], \\ \beta^2 = \dfrac{1}{2}\left[1 + \dfrac{\delta}{(\delta^2 + V^2)^{1/2}}\right], \end{cases} \tag{5.5.5}$$

其中 $\mathrm{t_d}$ 和 $\mathrm{t_v}$ 分别是杂质原子和空位的 T_2 态. 这样在杂质原子的 d 态和空位 T_2 态上占据的电子数为

$$\begin{cases} n_\mathrm{d} = n_\mathrm{e} + 6\alpha^2 + n_\mathrm{A}\beta^2, \\ n_\mathrm{v} = 6\beta^2 + n_\mathrm{A}\alpha^2, \end{cases} \tag{5.5.6}$$

其中 n_E 是杂质原子 E 态上的电子填充数. 由图 5.17 可见, T_2 态一般是深入在价带内, 总是填满 6 个原子(3 重轨道简并和 2 重自旋简并), 因此(5.5.6)式中 6 的因子代表了 T_2 态填满了 6 个电子. n_A 是 T_2^* 态的电子填充数, 可以为零.

中性 Cr 原子有 6 个价电子, 周围 4 个悬键代表了 1 个 As 原子, 贡献 5 个价电子, 所以这个集团一直有 11 个价电子. 由图 15.7(b)可见, 除了最低的 A_1 态填充 2 个电子外, 其他态的填充情况可以写为 $\mathrm{T}_2^6\mathrm{E}^2\mathrm{T}_2^{*1}$. E 能级最多可填充 4 个电子, 所以也可以是 $\mathrm{T}_2^6\mathrm{E}^3\mathrm{T}_2^{*0}$. 以下就假定是前一种情况.

过渡金属原子的 d 电子之间有很强的相关作用能, 电子填充数不同, 能级位置也不同, 因此必须自洽地处理这一问题. 假定哈密顿量(5.5.1)中的对角项

$$\begin{cases} E_\mathrm{d} = E_\mathrm{d0} + U_\mathrm{d}(n_\mathrm{d} - n_\mathrm{d0}), \\ E_\mathrm{v} = E_\mathrm{v0} + U_\mathrm{v}(n_\mathrm{v} - n_\mathrm{v0}), \end{cases} \tag{5.5.7}$$

其中 n_{d0} 和 n_{v0} 是没有相互作用时，孤立杂质 d 态和空位 T_2 态的电子填充数，U_d 和 U_v 分别是它们的相关能. 将(5.5.6)和(5.5.7)式联立，并令 $\delta_0=(E_{d0}-E_{v0})/2$，则可以得到自洽方程[28]

$$\delta\left[1+\frac{(U_d+U_v)(6-n_A)}{4(\delta^2+V^2)^{1/2}}\right]$$

$$=\delta_0+\frac{U_d}{2}(n_E-n_{d0}+3)+\frac{n_A}{4}(U_d-U_v)-\frac{U_d}{2}(3-n_{v0}). \tag{5.5.8}$$

方程(5.5.8)看似复杂，实际是一个关于 δ 的简单的非线性方程，其他都是已知参数. 求得 δ 以后，再代入(5.5.7)式求得 E_d 和 E_v，代入(5.5.2)式求得 $E(T_2)$ 和 $E(T_2^*)$，以及相应的波函数.

取 $E_{d0}=2.5$ eV，$E_{v0}=-0.2$ eV，$V=-0.75$ eV，$U_d=8$ eV，$U_v=0.2$ eV，$n_{v0}=3$. 令 n_A 由 0(Cr^{4+})变化至 3(Cr^{+})，计算得到的 Cr 各带电态在 GaAs 中的能级如图 5.18 所示[27]. 其中 Cr^{3+} 是中性 Cr 原子的能级. 它们与 Hemstreet 用自洽散射波计算方法计算的能级(用虚线表示)基本一致. 其中还画出了用 $n_E=3$，$n_A=0$ 计算的结果(用点线表示)，看来更接近于 Hemstreet 的结果. 由图 5.18可见，随着电子数增加，Cr^{2+} 和 Cr^{+} 能级向上移，这是电子

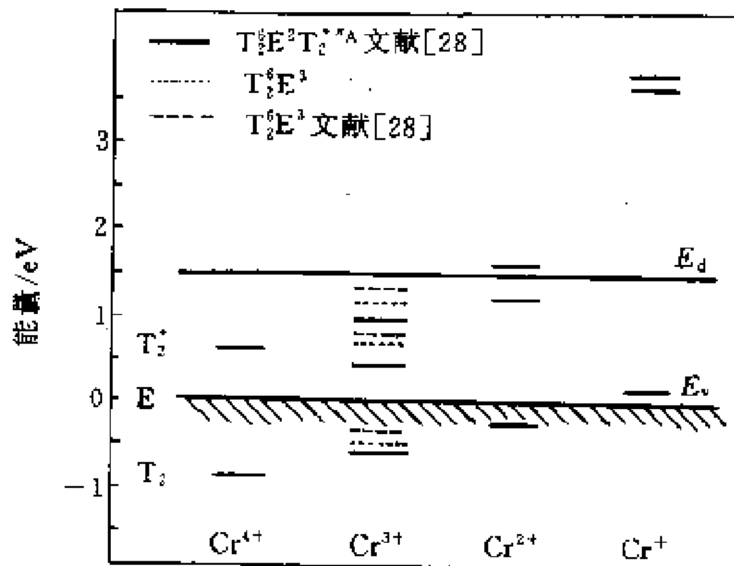


图 5.18 Cr 不同电荷态在 GaAs 中的自洽能级

相关能效应(见(5.5.7)式).

用这个模型还研究了过渡杂质在 Si 中的能级[28]. 随着过渡原子原子序数 Z 的增加,E_{d0}逐渐下降. 计算得到 T_2^* 能级随原子序数 Z 的变化与其他的理论计算结果,如图 5.13 基本一致. 这也说明缺陷分子模型的适用范围还是比较宽的,它的缺点就是一些参数的确定任意性较大.

参考文献

[1] Pantelides S T. *Rev. Mod. Phys.*, 1978, **50**: 797

[2] Jantsch W, et al. *Phys. Rev.*, 1982, **B25**: 5515

[3] 夏建白. 半导体学报, 1982, **3**: 417

[4] Pandey K C, Phillips J C. *Phys. Rev.*, 1976, **B13**: 750

[5] Dow J D, et al. *Phys. Rev.*, 1980, **B21**: 1708

[6] 夏建白. 半导体学报, 1983, **4**: 1

[7] 夏建白. 半导体学报, 1984, **5**: 121

[8] 夏建白. 半导体学报, 1984, **5**: 345

[9] Hamann D R, Schluter M, Chiang C. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**: 1494

[10] Resta R. *Phys. Rev.*, 1977, **B16**: 2717

[11] Baldereschi A. *Phys. Rev.*, 1970, **B2**: 4673

[12] Lannoo M, Bourgoin J. *Point Defect in Semiconductors*, Vol 1. Berlin: Springer-Verlag, 1981.

[13] Berholc J, Pantelides S T. *Phys. Rev.*, 1978, **B18**: 1780

[14] Berholc J. Pantelides S T. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, **41**: 895

[15] Baraff G A, Schluter M. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, **41**: 892

[16] bachlet G B, Baraff G A, Schluter M. *Phys. Rev.*, 1981, **B24**: 915

[17] Jaros M, Brand S. *J. Phys. C*, 1979, **12**: 525

[18] Sturge M D. *Solid State Physics*, Vol **20**. 91.

[19] Baraff G A, Kane E O, Schluter M. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**: 956

[20] Watkin G D, Troxell J R. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **44**: 593

[21] Watkin G D. *Lattice Defects in Semiconductors*. 1974. 1.

[22] Anderson P W. *Phys. Rev. Lett.*, 1975, **34**: 953

[23] Zunger A, Lindefelt U. *Phys. Rev.*, 1983, **B27**: 1191

[24] Hemstreet L A. *Phys. Rev.*, 1977, **B15**: 834

[25] Delco G G, et al. *Phys. Rev.*, 1982, **B25**: 4962

[26] Milnes A G. *Deep Impurities in Semiconductors*. 1973.

[27] Picoli G, Chomette A, Lannoo M. *Phys. Rev.*, 1984, **B30**: 7138

[28] Delerue C, Lannoo M, Allan G. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**: 1669

第六章　合金与非晶态半导体

6.1 半导体合金

半导体除了由纯元素或化合物组成的晶体外，还有两类无序系统. 一类是半导体合金（又称混晶），它是由两类不同的半导体材料组成的仍有严格的晶格结构的材料. 例如：Si_xGe_{1-x}合金，$Al_xGa_{1-x}As$ 合金等. Si_xGe_{1-x}合金中 Si 和 Ge 原子的组成比为 x 和 $1-x$，每个原子无规地占据金刚石结构的各个格点上. 另一类是非晶态半导体，特别是非晶态硅. 第一类是组成无序，第二类是结构无序. 这两类无序都破坏了晶格的平移不变性，因此布洛赫原理不再成立. 不能用能带来描述这两类材料，而是用态密度，也就是每单位能量间隔内的电子态数目.

在 70 年代半导体和金属中的无序效应得到了广泛的研究，发展了许多有关的理论，由此得到一些新的概念和理论方法，如带尾态、局域化、迁移率边等推动了物理学的发展，为此 Anderson 和 Mott 获得了 1977 年的诺贝尔物理奖.

这一节先介绍半导体合金的有关理论. 由于组成半导体合金的两种材料性质比较相近，实验发现它们的一些物理性质，如光学性质和纯晶体的性质相似，因此首先想到的就是用两种材料的平均性质代表合金的性质. 例如：在 $In_{1-x}Ga_xP$ 和 $GaAs_{1-x}P_x$ 合金中，同样能观察到与 N 原子杂质相联系的尖锐的发光峰[1]. N 是 5 价原子，它在合金中替代了 P 原子. 由于它是等电子杂质，它能使间隙能隙的半导体发光（见 5.1 节的讨论）. 为了标记发光峰的位置，人们通常将这些合金看作和单晶一样，也具有能带结构，画出

能隙与合金的组分的关系图，如图 6.1 所示[1].

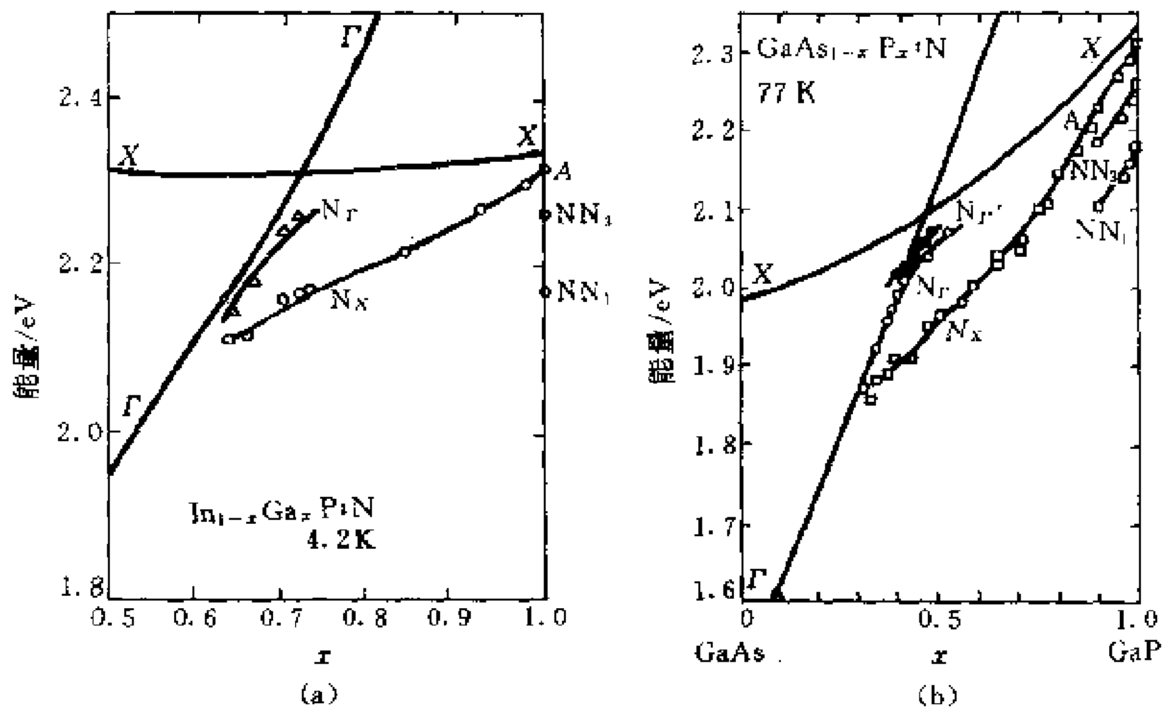


图 6.1 (a) $In_{1-x}Ga_xP$: N; (b) $GaAs_{1-x}P_x$: N 的能隙和发光谱线能量与组分 x 的关系

图 6.1 中 X 线表示由 X 谷导带底构成的能隙，Γ 线表示由 Γ 谷导带底构成的能隙. 因此当 $x>0.7$ 和 0.5 时，$In_{1-x}Ga_xP$ 和 $GaAs_{1-x}P_x$ 分别为间接能隙半导体. N_Γ，N_X 分别表示束缚在 Γ 和 X 带边的激子. NN_1，NN_3 表示由一对 N 原子组成的激子. 这些激子线都是比较尖锐的. 实验上还能观察到由发射声子产生的伴线. 合金中组分无序将使激子谱线加宽，这种加宽称为非均匀加宽，以区别于激子寿命引起的本征宽度. 实验发现，这种非均匀加宽是比较小的.

为了计算这些合金的“能带”，假定合金中的势是周期变化，它等于组成合金的两种材料势的线性平均. 对 A_xB_{1-x} 合金，它的势

$$V_{VC}(\boldsymbol{r}) = xV_A(\boldsymbol{r}) + (1-x)V_B(\boldsymbol{r}). \tag{6.1.1}$$

这个近似称为虚晶近似(Virtual Crystal Approxination，简称

VCA). 如果 A 和 B 的晶格常数不同,通常取合金的晶格常数为两种材料晶格常数的线性平均

$$a_{VC} = x a_A + (1-x) a_B. \qquad (6.1.2)$$

在构造合金的 VCA 势(6.1.1)时,就要考虑晶格常数的变化.

以经验赝势为例. 设 A 材料是一纯化合物,它的经验赝势形状因子为

$$v_A(\boldsymbol{G}) = \sum_j v_{Aj}(G)\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{\tau}_j), \qquad (6.1.3)$$

其中 $j=1,2$ 代表组成化合物的两种原子,τ_j 是它们在元胞中的位置矢量,

$$v_{Aj}(G) = \frac{1}{\Omega_A}\int v_{Aj}(r)\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad (6.1.4)$$

是原子赝势形状因子 $v_{Aj}(r)$ 的傅氏变换,它归一至 Ω_A,A 材料每个原子所占据的体积. 同理 B 材料的原子赝势傅氏变换也可以表示为

$$v_{Bj}(G) = \frac{1}{\Omega_B}\int v_{Bj}(r)\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \qquad (6.1.5)$$

它归一至 B 材料每个原子所占据的体积 Ω_B. 在虚晶近似下,合金 A_xB_{1-x} 的原子赝势的傅氏变换应该归一至合金中一个原子的体积 Ω_{VC}. 合金的经验赝势形状因子则为

$$v_{VCj}(G) = x\frac{\Omega_A}{\Omega_{VC}}v_{Aj}(G) + (1-x)\frac{\Omega_B}{\Omega_{VC}}v_{Bj}(G). \quad (6.1.6)$$

由于经验赝势形状因子 $v_A(G)$ 一般只给出几个特定 G 值处的值,即 $G=(2\pi/a_A)(\sqrt{3},\sqrt{4},\sqrt{8},\sqrt{11})$. 对不同的晶体,例如 A 和 B,由于晶格常数 a_A 和 a_B 不同,因此相应的 G 值也不同. 所以不能直接地将已知的 $v_{Aj}(G)$ 和 $v_{Bj}(G)$ 值代入(6.1.6)式求 $v_{VCj}(G)$,而需要先求得在 $G=(2\pi/a_{VC})(\sqrt{3},\sqrt{4},\sqrt{8},\sqrt{11})$ 处的 $v_{Aj}(G)$ 和 $v_{Bj}(G)$ 值. 由于一般 a_A,a_B 和 a_{VC} 相差不大,因此相应的特定 G 值也相差不大,所以可以用拟合曲线的方法得到. 例

如图 1.10 是 Ge,GaAs 和 ZnSe 的经验赝势对称和反对称形状因子.形状因子值一般只在几个特定的 G 值处给出,如图中圆点表示.对称形状因子对三种材料是相同的,由实心圆点表示.Ge 的反对称形状因子为零.ZnSe 和 GaAs 的反对称形状因子由空心点圆表示.偏离这些 G 的形状因子可以由拟合曲线(如图 1.10)求得.

图 6.2 中的实线是用这种方法近似得到的 $GaAs_xP_{1-x}$合金的直接能隙(Γ 点的能隙)随组分 x 的变化[2].由图可见,能隙随 x 的变化不是线性的,而是向下有一个弓形,这是半导体合金所共有的一个特性.由此可见,半导体合金虽然是组成无序的,但是基本上还可以沿用能带的概念,并且它的能带可以由虚晶近似下的赝势方法计算.

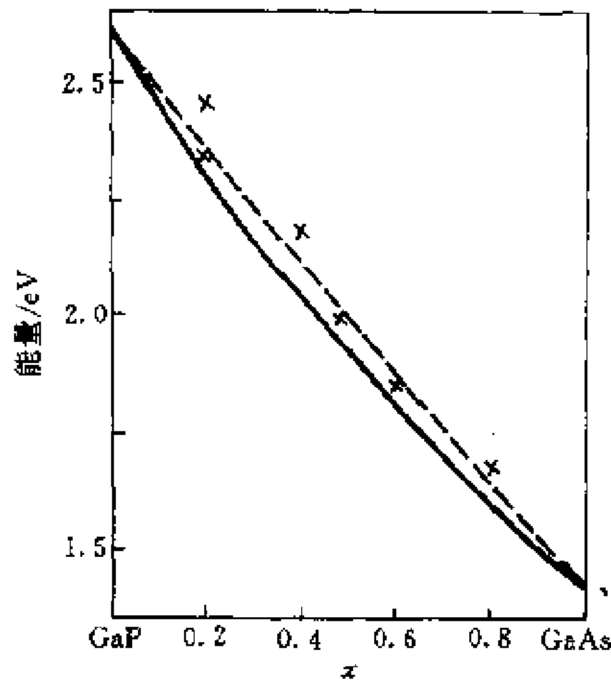


图 6.2 $GaAs_xP_{1-x}$合金能隙随组分 x 的变化,实线是虚晶近似下经验赝势计算结果,×是实验结果

研究合金电子态结构的比较严格的近似是相干势近似(Coherent Potential Approximation,简写为 CPA).合金的性质可以由格林函数描述:

$$G(z) = \frac{1}{z - H}, \tag{6.1.7}$$

其中 H 是合金的哈密顿量，设虚晶近似下的哈密顿量为 H_{VC}，则虚晶的格林函数为

$$G_{\mathrm{VC}}(z) = \frac{1}{z - H_{\mathrm{VC}}}. \tag{6.1.8}$$

因为虚晶近似下，合金的能带和相应的波函数都能求得，则$G_{\mathrm{VC}}(z)$已知.

设 $G(z)$是某一特定位形合金的哈密顿量，则合金的宏观性质依赖于 $G(z)$对所有可能位形的系综平均，

$$\langle G(z) \rangle = \langle (z - H)^{-1} \rangle. \tag{6.1.9}$$

相干势近似假定 G 是由一个周期的有效哈密顿量 H_{eff}确定，而 H_{eff}与 H_{VC}相差一个相干势 Σ，它是能量的函数，一般是复的，

$$\overline{G}(z) = \frac{1}{z - H_{\mathrm{eff}}} = \frac{1}{z - H_{\mathrm{VC}} - \Sigma(z)}. \tag{6.1.10}$$

相干势的确定由要求电子在每一格点上的平均散射为零决定. 这种散射是由偏离有效势 H_{eff}而引起的，

$$H - H_{\mathrm{eff}} = H_{\mathrm{VC}} + U - H_{\mathrm{VC}} - \Sigma = U - \Sigma, \tag{6.1.11}$$

其中

$$U = V(\boldsymbol{r}) - \sum_l v_{\mathrm{VC}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l), \tag{6.1.12}$$

第一项是合金势，第二项是平均的虚晶势. 由(6.1.7)式和(6.1.10)(6.1.11)式可以得到

$$\begin{aligned} G &= \overline{G} + \overline{G}(U - \Sigma)\overline{G} + \overline{G}(U - \Sigma)\overline{G}(U - \Sigma)\overline{G} + \cdots \\ &= \overline{G} + \overline{G}(U - \Sigma)G = \overline{G} + \overline{G}T\overline{G}. \end{aligned} \tag{6.1.13}$$

由此定义散射矩阵

$$\begin{aligned} T &= U - \Sigma + (U - \Sigma)\overline{G}(U - \Sigma) + \cdots \\ &= U - \Sigma + (U - \Sigma)\overline{G}T. \end{aligned} \tag{6.1.14}$$

假定散射矩阵 T 是由各格点上散射矩阵 T_l 之和组成的，

$$T_l = U_l - \Sigma_l + (U_l - \Sigma_l)\overline{G}T_l. \tag{6.1.15}$$

则要求由各格点散射平均为零，

$$\langle T_l \rangle = xT_l^{\mathrm{A}} + (1-x)T_l^{\mathrm{B}} = 0, \tag{6.1.16}$$

利用(6.1.14)式，可以得到

$$x\frac{U_l^{\mathrm{A}} - \Sigma_l}{1-(U_l^{\mathrm{A}} - \Sigma_l)\overline{G}} + (1-x)\frac{U_l^{\mathrm{B}} - \Sigma_l}{1-(U_l^{\mathrm{B}} - \Sigma_l)\overline{G}} = 0. \tag{6.1.17}$$

将(6.1.10)和(6.1.16)式联立，就可以定出 Σ 和 $\overline{G}$.

相干势 Σ 是一个复数，意味着能级能量是一个复数，代表电子波函数在一个无序体系中的阻尼，使得每一个态都有一定的宽度，态密度与纯晶体的态密度相比，态密度的峰变平了. Chen 等[3]用键轨道模型，在相干势近似下计算了各种半导体合金的态密度. 键轨道模型是以两种原子相对杂化键组成的成键轨道作为基函数，不包括反键轨道，因此只能得到价带结构，不能得到导带结构. 还进一步假定了每个键是一个独立的散射中心，因此相干势 Σ 是一个标量，最后得到决定 Σ 和 $\overline{G}$ 的两个标量方程

$$\begin{cases}\Sigma = -(V_{\mathrm{A}} - V_{\mathrm{VC}} - \Sigma)\overline{G}(z-\Sigma)(V_{\mathrm{B}} - V_{\mathrm{VC}} - \Sigma), \\ \overline{G}(z-\Sigma) = \dfrac{1}{4}\displaystyle\int \mathrm{d}E\,\frac{N(E)}{z-E-\Sigma},\end{cases} \tag{6.1.18}$$

其中 $N(E)$ 是在虚晶近似下计算得到的态密度. (6.1.18)式右边的因子 1/4 表示每个元胞有 4 个键轨道，这里只计入一个键轨道的贡献.

图 6.3 是由 VCA 和 CPA 近似下计算得到的 $\mathrm{Ga_{0.5}In_{0.5}As}$ 合金价带态密度的比较[3]. 由图可见，VCA 态密度有较尖锐的峰，类似于纯晶体的态密度. 而 CPA 态密度在峰的位置和结构方面上与 VCA 态密度相似，但峰相对地变平了，这是由相干势 Σ 的虚部引起的.

相干势包含了实部和虚部

$$\Sigma(E+\mathrm{i}0) = \eta(E) - \mathrm{i}\gamma(E). \tag{6.1.19}$$

CPA 近似下计算的能带能量由下列非线性方程决定，

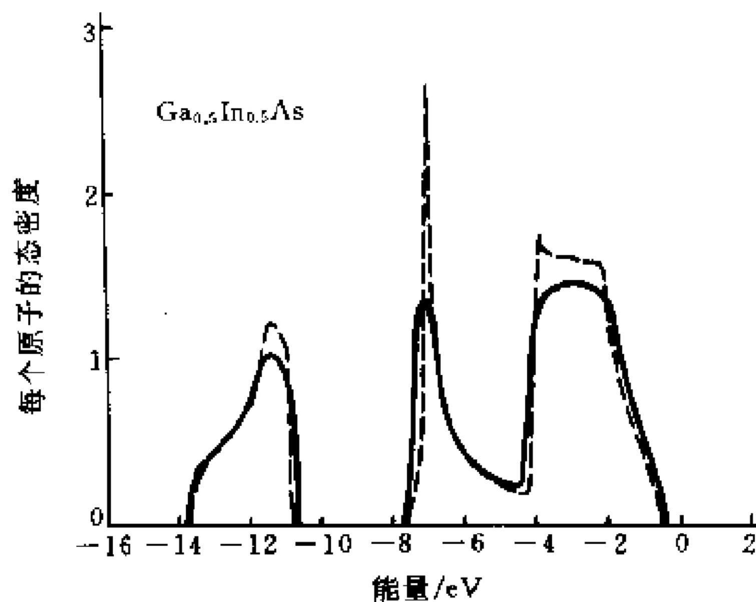


图 6.3 VCA(虚线)和 CPA(实线)计算的 $Ga_{0.5}In_{0.5}As$ 价带态密度的比较

$$E = E_n(\boldsymbol{k}) + \eta(E), \tag{6.1.20}$$

其中 $E_n(\boldsymbol{k})$是由 VCA 计算的能带能量. 图 6.4 是由 VCA 和 CPA 近似下计算得到的 $Ga_{0.5}In_{0.5}As$ 能带的比较[3]. 由图可见,两者差别很小,在实际应用中,利用虚晶近似就足够了.

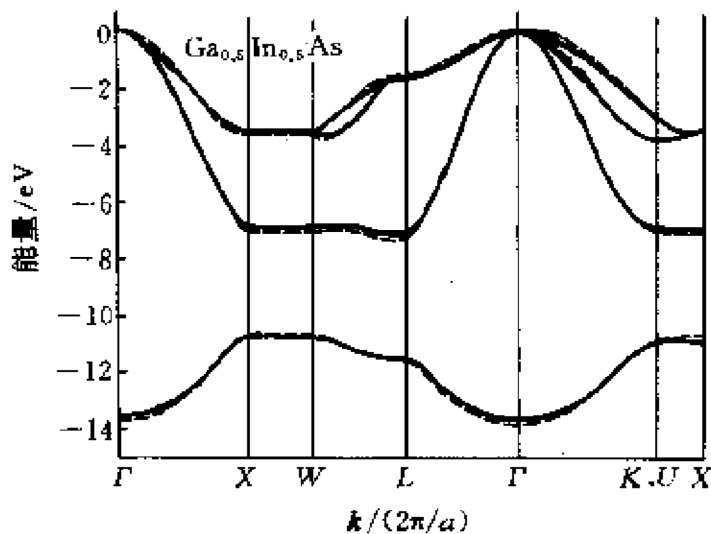


图 6.4 VCA(实线)和 CPA(虚线)计算的 $Ga_{0.5}In_{0.5}As$ 价带的比较

6.2 非晶态半导体

非晶态半导体是一种共价网络,但是原子不是周期性排列.其中每一个原子与周围 4 个原子仍保持共价键的联系,类似于晶体,通常保持几个晶格常数范围内的短程序.但是在更长的距离上,它是一种无序的结构.因此可以说非晶态在结构上是长程无序,短程有序.

非晶态半导体材料的制备方法比较简单,成本低廉.大多数材料可以制成薄膜,因此可制成大面积的器件.用非晶态硅已经制成大面积太阳能电池、用作大面积显示屏的薄膜场效应管、传感器和摄像管等,用非晶硫系半导体制造复印机鼓、开关和存贮器件等.

虽然非晶器件迅速发展,各种性能在不断提高和改进,但还有许多理论问题和技术问题有待进一步解决.例如非晶半导体(包括 Si 和 GaAs)太阳电池的光电转换效率,光诱导和热诱导的不稳定性,大的缺陷态密度与 H 含量关系等.这方面有许多研究成果,并且已经有不少专著出版,可参阅评论文章[4].本节主要介绍非晶态半导体电子态的研究.

非晶态半导体是一种连续共价无规网络.1971 年波尔克(Polk)[5]建造了含有 440 个球的非晶 Si 和 Ge 的连续共价无规网络.在这个模型中仍保持每个原子和周围 4 个原子组成的四面体结构单元,但是准许键长和键角在晶体的键长和键角值附近有一定范围的变化(键长和键角的变化不超过 10%).结果发现,模型基本上由五重环和六重环组成,其比例约为 1∶4.模型的原子密度约比晶体小 2%,它的径向分布函数与实验基本相符.因此这个模型成为以后发展四配位非晶态半导体连续无规网络模型的基础.

玻尔克模型证明了用连续无规网络模型来描写一个理想的中间无悬键的非晶态半导体是可行的,同时也给人们提供了关于它

的结构的直观想象的模型.研究非晶态半导体的电子结构如果能以这种连续无规网络模型作为基础则是比较理想的,但是首先要知道在这模型中每一原子的空间位置.

由于拓扑无序,我们不能对非晶态半导体定义一个元胞,同样也不能利用布洛赫原理. Weaire 等[6]首先利用了每个原子有四面体配位这一特性一般地证明了能隙的存在,固体的电子性质主要由短程序决定,长程序仅仅影响态密度的精细结构.

对于一个每个原子有四面体配位的系统,它的哈密顿量可以写为

$$H = \sum_{ij} E_0 |\phi_{ij}\rangle\langle\phi_{ij}| + \sum_{i,j\neq j'} V_1 |\phi_{ij}\rangle\langle\phi_{ij'}| + \sum_{i\neq i',j} V_2 |\phi_{ij}\rangle\langle\phi_{i'j}|, \tag{6.2.1}$$

其中$|\phi_{ij}\rangle$代表第 i 个原子的第 j 个杂化键.方程右边第一项是键本身的能量,大小为 E_0(一般取为 0),第二项是同一原子不同键之间的相互作用,大小为 V_1,第三项为两个相邻原子相对杂化键之间的相互作用,大小为 V_2.

通常采用 Bethe 格子模型来代表连续无规网络模型. Bethe 格子的示意图如图 6.5 所示. 它具有树的拓扑性,其中每一个原子(图中的直线的交点)有 4 个近邻原子,交点之间的连线代表两个相对的杂化键.在这模型中,每一个原子的最近邻几何和局域环境与真实非晶态相同,但是放弃了键的闭合环结构和由无序引起的相互作用参数的涨落. Bethe 格子已经被证明是成键非晶态材料无序拓扑的最好的模型.实际上,Bethe 格子在实际空间是不能存在的,它是一个"想象"的模型.

将哈密顿量(6.2.1)写成

$$H = H_0 + H_1, \tag{6.2.2}$$

其中 H_0 是各个键自身的能量的第一项,H_1 代表相邻键之间的相互作用((6.2.1)式右端第二,三项).定义格林函数

$$G_0 = \frac{1}{E - H_0}, \quad G = \frac{1}{E - H}. \tag{6.2.3}$$

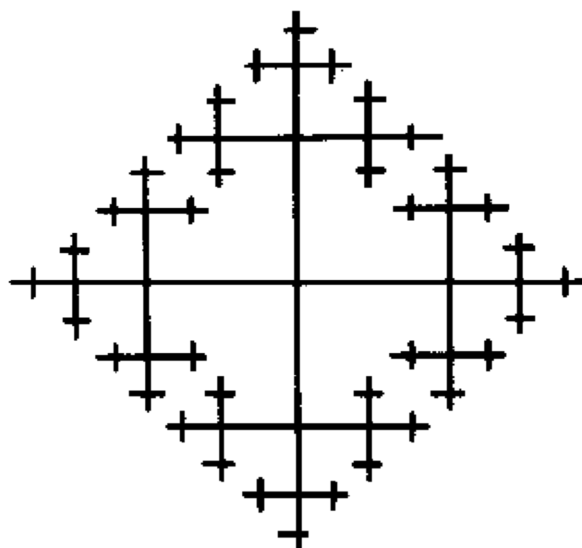


图 6.5　Bethe 格子示意图

从 Bethe 格子中某一个键 0 出发(见图 6.6),写出 Dyson 方程

$$G = G_0 + G_0 H_1 G. \tag{6.2.4}$$

利用(6.2.3)式,很容易证明 Dyson 方程. 为了一般起见,考虑非晶 Ⅲ－Ⅴ 族化合物,在哈密顿量(6.2.1)中,对相邻两个原子取不同的 E_0 值: $\pm\Delta$. 在(6.2.1)式右端的第二项中,取消 $j \neq j'$ 的限制,也就是增加一项 $\sum_{i,j} V_1 |\phi_{ij}\rangle\langle\phi_{ij}|$. 这是为了计算方便,实际上可以将它归并到第一项,使得能量原点位移了 V_1. 在图 6.6 中,相对于键 0,标记为 2,3,4,…的键是等价的,所以用同一数字标记. 写出

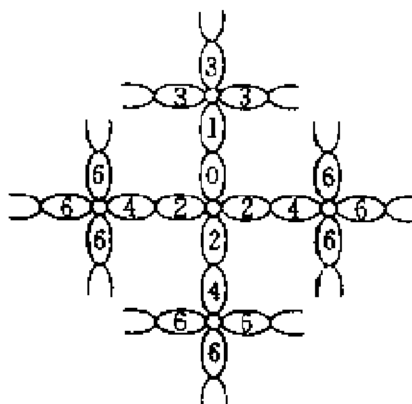


图 6.6　Bethe 格子中的标号

Dyson 方程对不同键态的矩阵元,得到无穷个未知量的联立方程组[7]

$$\begin{cases}(E+\Delta)G_{00}=1+3V_1G_{20}+V_2G_{10}+V_1G_{00},\\(E-\Delta)G_{10}=3V_1G_{30}+V_2G_{00}+V_1G_{10},\\(E+\Delta)G_{20}=V_1G_{00}+3V_1G_{20}+V_2G_{40},\\(E-\Delta)G_{30}=V_1G_{10}+3V_1G_{30}+V_2G_{50},\end{cases}\tag{6.2.5}$$

$$\vdots$$

$$\begin{cases}(E-\Delta)G_{4n,0}=3V_1G_{4n+2,0}+V_2G_{4n-2,0}+V_1G_{4n,0},\\(E+\Delta)G_{4n+1,0}=3V_1G_{4n+3,0}+V_2G_{4n-1,0}+V_1G_{4n+1,0},\\(E-\Delta)G_{4n+2,0}=V_1G_{4n,0}+3V_1G_{4n+2,0}+V_2G_{4n+4,0},\\(E+\Delta)G_{4n+3,0}=V_1G_{4n+1,0}+3V_1G_{4n+3,0}+V_2G_{4n+5,0},\ n\geqslant 1.\end{cases}\tag{6.2.6}$$

其中 $G_{nn'}$ 代表格林函数算符对于 n 和 n' 键的矩阵元.

由于 Bethe 格子具有无限连续的对称性,方程(6.2.6)的形式对于 Bethe 格子上的任何一个原子都是相同的,因此可以引入传输变量[7]

$$\begin{cases}\alpha=\dfrac{G_{4n-1,0}}{G_{4n-3,0}},\quad \alpha'=\dfrac{G_{4n+2,0}}{G_{4n,0}},\\\beta=\dfrac{G_{4n,0}}{G_{4n-2,0}},\quad \beta'=\dfrac{G_{4n+1,0}}{G_{4n-1,0}}.\end{cases}\tag{6.2.7}$$

将它们代入(6.2.6)式,则得出关于 $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$ 的一组联立方程

$$\begin{cases}(E-\Delta)\beta=3V_1\alpha'\beta+V_2+V_1\beta,\\(E+\Delta)\beta'=3V_1\alpha\beta'+V_2+V_1\beta',\\(E-\Delta)\alpha'=3V_1\alpha'+V_1+V_2\alpha'\beta,\\(E+\Delta)\alpha=3V_1\alpha+V_1+V_2\alpha\beta',\end{cases}\tag{6.2.8}$$

其中第 1,3 式是 α',β 的方程,第 2,4 式是 α,β' 的方程. 容易求解,得到它们作为能量 E 的函数. 再代入(6.2.5)式,就能求得

$$G_{00}^{-}=(E-\Delta-V_1-3V_1\alpha'-V_2\beta')^{-1}.\tag{6.2.9}$$

如果将所有公式中 Δ 项改成 $-\Delta$,则得到 G_{00}^{+},即另一类原子键(例

如图 6.6 中的键 1)的 G_{00}. 对于同类原子组成的非晶态材料，例如非晶态 Si，则 $\Delta=0, \alpha=\alpha', \beta=\beta'$.

已知了格林函数的矩阵元 G_{00}，则可以直接计算在每个键上的局域态密度

$$n(E) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\, G_{00}(E). \tag{6.2.10}$$

由于每一杂化键是由 s 和 p 原子轨道波函数组成的，见(1.1.7)式，因此容易证明

$$\begin{aligned} G_{ss}(E) &= G_{00} + 3G_{10} = G_{00}(1+3\beta'), \\ G_{xx}(E) &= G_{00} - G_{10} = G_{00}(1-\beta'). \end{aligned} \tag{6.2.11}$$

由 G_{ss} 和 G_{xx} 就可以求得在 s 和 p 轨道上的局域态密度. 以上介绍的是一种比较简单的计算 Bethe 格子格林函数的方法. 在实际计算中哈密顿量不会像(6.2.1)式那么简单，需要包括更多的键与键之间的相互作用，这时格林函数矩阵元(6.2.9)式就不是一个简单的代数式，而是一个矩阵方程[8].

当半导体由晶态变为非晶态时，它的态密度会发生很大的变化. 由紫外光电子谱(UPS)和 X 射线光电子谱(XPS)测得的典型的价带态密度如图 6.7 所示[8]. 其中虚线是晶态的，实线是非晶态的. 其中价带底部标记为 S 的部分主要是原子 s 态组成，价带上部

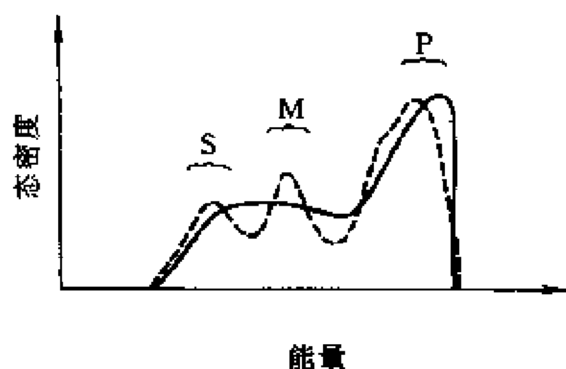


图 6.7　实验测得的共价半导体(Si)的价带态密度
虚线是晶态的，实线是非晶态的

P 部分主要是由原子 p 态组成. 中间的 M 部分是原子 s 态和 p 态的混合组成. 由图可见,非晶态主要是使 S 和 M 的态密度峰平滑了,这主要是由非晶态中存在 5 重,7 重和 8 重键环引起的. 但是非晶态为什么会使 P 的态密度峰向能隙方向移动,文献[8]中认为是由键角的涨落引起的. 他们利用了 Ge 的经验紧束缚参量,用 Bethe 格子模型计算了原子 s 态和 p 态,以及总的局域态密度,结果如图 6.8 所示. 由图可见,价带态密度基本上与实验结果图 6.7 相符,价带底部态密度是由 s 态组成,价带顶部态密度是由 p 态组成. 非晶态使得 S 和 M 的态密度峰平滑了. 但是没有得到 P 的态密度峰向能隙方向位移的结果,这是 Bethe 格子模型的局限性.

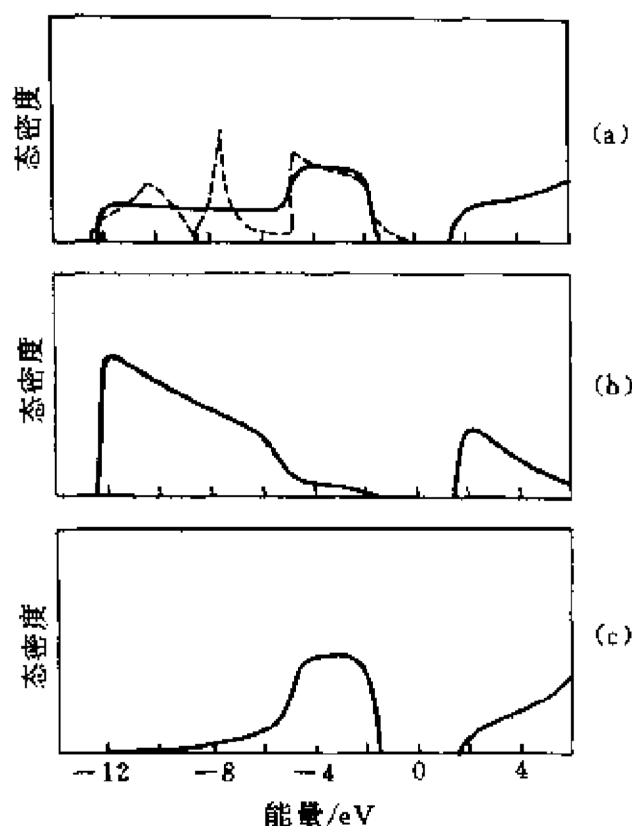


图 6.8 用 Bethe 格子模型计算的原子态密度

(a) 总态密度; (b) s 态局部态密度

(c) p 态局域态密度

虚线是晶态的态密度

实验还发现，在非晶态的带隙中还存在态密度．图 6.9 是 Spear 利用场效应方法测得的非晶态硅的带隙态密度[9]，可以看到在态密度曲线上有两个峰 E_x，E_y．带隙中的态是局域态，它的形成有两个可能．第一种是非晶态硅中的断键，因为实际的非晶态硅中的键合状况既不是像连续共价无规网络[5]，又不是像 Bethe 格子，而是其中存在一定的断键，又称悬键(dangling bond)．如同晶态半导体中的空位，这些悬键将在能隙中产生局域态．由于非晶态的结构无序，再加之悬键的数量比较多，这些局域态具有一定的态密度分布．第二种可能性是无序效应．安德森研究了一个具有无规涨落位势的紧束缚立方金属模型，得出无序涨落将会在带隙内的带边附近产生局域态．但这个结论是对组成无序的材料得出的，对于结构无序的材料，如非晶态，它是否成立还不清楚．

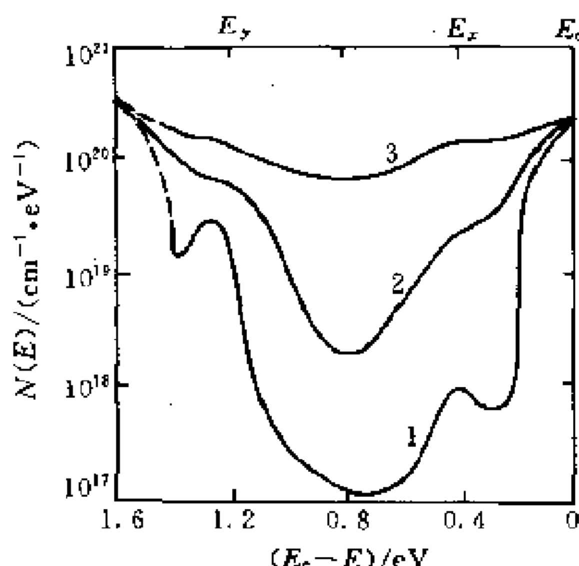


图 6.9　非晶态硅的带隙态密度

曲线 1：550 K 辉光放电样品；2：350 K 的辉光放电样品；3：蒸发或溅射薄膜

由于非晶态半导体的能隙中态密度太高，所以当时认为非晶态Ⅳ族半导体材料(a-Si，a-Ge)不是好的半导体材料．实验上证明[11]，它们包含了大量的结构缺陷，特别是悬键，密度数量级达到 10^{20} 自旋 cm^{-3} 的量级．它们在能隙中产生了缺陷态的带，使得非晶

态半导体不能像晶态半导体那样掺杂. Spear 等发现[12],在由硅烷(SiH_4)的辉光放电(GD)中产生的非晶态硅中能隙态密度减少了约三个数量级. 这主要是由于悬键态被氢原子所饱和了. 这种含氢的非晶硅(a-Si: H)在技术上是有用的,可用于制造二极管和太阳电池. 硅烷辉光放电的缺点是非晶硅中的 H 含量太高了,高达50%,远远超过为饱和悬键所需要的量. 红外光谱已经证明其中还存在 SiH,SiH_2,甚至 SiH_3 的单元. 在受到光照以后,它们会发生不同的作用,如: H 扩散,H 溢出,产生新的复合中心和陷阱,改变了光照以前非晶态硅的性质,从而使 a-Si: H 的光电特性变差. 这种由光照引起的不稳定性效应称为光诱导效应,又称为 S-W 效应[13]. S-W 效应的原理,以及寻求什么途径来克服它,这是目前非晶态硅研究的一个重要问题.

为了研究氢对非晶态硅电子结构的影响,Johnson 等[14]用自洽场 Xα 散射波分子轨道方法计算了 Si 和 H 组成的集团的电子态. 首先计算了一个 17 个原子的 $Si_5(sat)_{12}$集团,它由 1 个中心 Si 原子和 4 个近邻 Si 原子,以及周围 12 个饱和原子组成. 每个近邻 Si 原子有 3 个悬键,所以共有 12 个悬键需要饱和. 饱和原子一般是 H 原子,但是与 Si 的距离不是 Si-H 键的长度,而是正常的 Si-Si 键的长度. 这一集团主要是模拟"纯"的非晶硅,计算得到的能级如图 6.10 左边一列所示. 对每一个能级作高斯型的加宽,并考虑一定的权重因子,就得到态密度如图. 由此得到能隙为1.3 eV,与光学实验测得的 25℃下溅射的纯非晶硅的能隙1.26 eV相符. 然后考虑含氢的 $Si_4H(sat)_9$ 集团,在 $Si_5(sat)_{12}$集团中,用氢取代了其中的一个近邻 Si 原子,因而饱和原子少了 3 个. 假如将每一个饱和原子看作 1/4 个 Si 原子,则 $Si_4H(sat)_9$ 集团就代表了含 H 量 14%的 Si-H 合金. 由这一集团计算得到的能级和态密度示于图 6.10 的中间一列. 括号中的数字为该态波函数的组成中 H 的百分比. 由图可知,与纯非晶态的态密度相比,它的态密度中出现了由氢引起的峰 C 和 D,同时能隙增加为 1.7 eV. 实验上在含有

20% H 键的 a-SiH_x 合金(称为单重氢化的,monohydride)中由光电子谱观察到了两个由氢引起的 C 和 D 峰,光谱测量得到的能隙为 1.6 eV,因此理论与实验相符.

最后还计算了 $Si_5H_3(sat)_9$ 集团,也就是 $Si_5(sat)_{12}$集团中,3 个饱和原子被 3 个氢原子代替(Si-H 键距离). 这一集团能模拟 H 含量为 29%的 SiH_x 合金. 计算得到的能级和态密度示于图6.10 的右边一列,其中 A 和 B 是由氢引起的峰,同时能隙增加为 2.5 eV. 实验上在 25°C下沉积的氢化非晶硅(三重氢化)中也观察到类似的结果. 总之,随着非晶硅中 H 含量的增加,能隙增加,在价带态密度中出现由 H 组成的两个峰,它的强度随着 H 的增加而增加. 能隙的增加主要是由于价带顶下降了,而导带底则基本不变. 因此氢主要是对 Si 的成键态影响较大,而对 Si 的反键态影响较小.

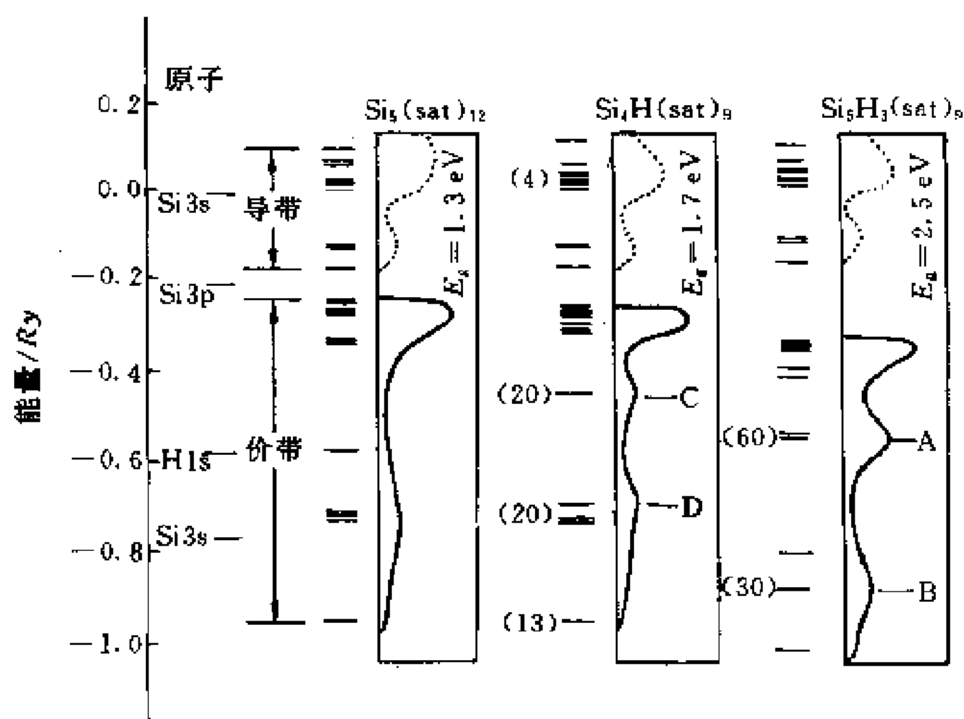


图 6.10 纯 a-Si、单重氢化和三重氢化 Si 集团的 SCF-Xα 分子轨道能级和态密度

SiO_2是另一类的非晶态，它也可以以晶态的形式存在，就是石英(α-quartz). 石英的原子排列为每个 Si 原子周围有成四面体排列的 4 个 O 原子，每个 O 原子与 2 个 Si 原子成键，Si-O-Si 的键角为 144°. Si 和 O 的成键状况如图 6.11 所示[15]. 左边是两个 Si 原子的相对杂化键，以及 O 原子的 3 个分别沿 x，y，z 方向的 p 态. O 原子的沿 Si 杂化键方向的 p 态将与 Si 杂化键有最强的相互作用，形成强成键态和强反键态. O 原子的另一个 p 态与 Si 杂化键的相互作用较弱，形成弱成键态和弱反键态. O 原子的最后一个 p 态(与纸面垂直)与 Si 杂化键没有相互作用，成为孤对态(lone pair). 这一原子态的单元共有 8 个价电子，其中 Si 有 2 个，O 有 6 个. 有 2 个价电子填充在 O 的 2s 能级上，它远低于上述能级. 剩下 6 个价电子填充到孤对态能级，因此孤对态能级以下的能级组成价带，上面的反键态能级组成了导带. 图 6.11 的上图中每一个键态能级，由于相邻键态之间的相互作用，能级展宽成能带，如图 6.11的下图所示.

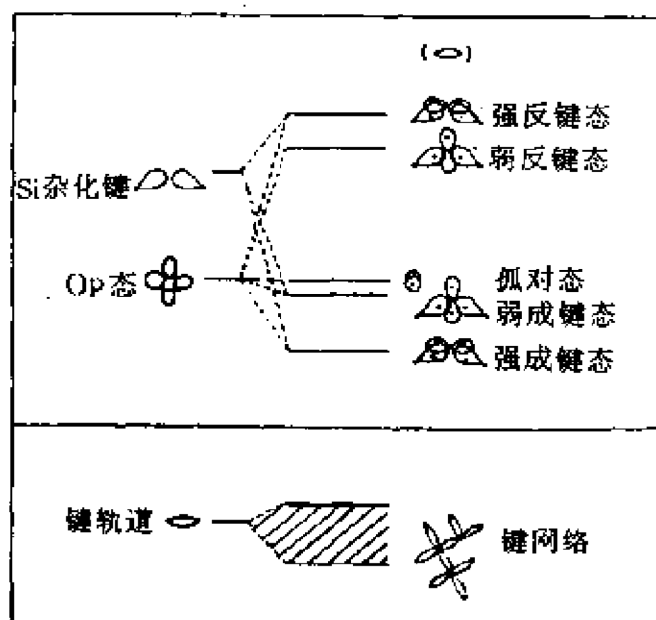


图 6.11 SiO_2 中 Si 和 O 的成键状况

图 6.12 是石英的能带[15]. 价带包含了三部分，最低的一

20 eV 处的能带是由 O 的 2s 能级形成的，中间的 −7～10 eV 处的能带是由强成键态形成的，最上面的 0～5 eV 处的能带是由弱成键态和 O 孤对态形成的. 导带则是由强、弱反键态形成的. 能隙是间接的(价带顶在 A 点)，大小为 9.2 eV.

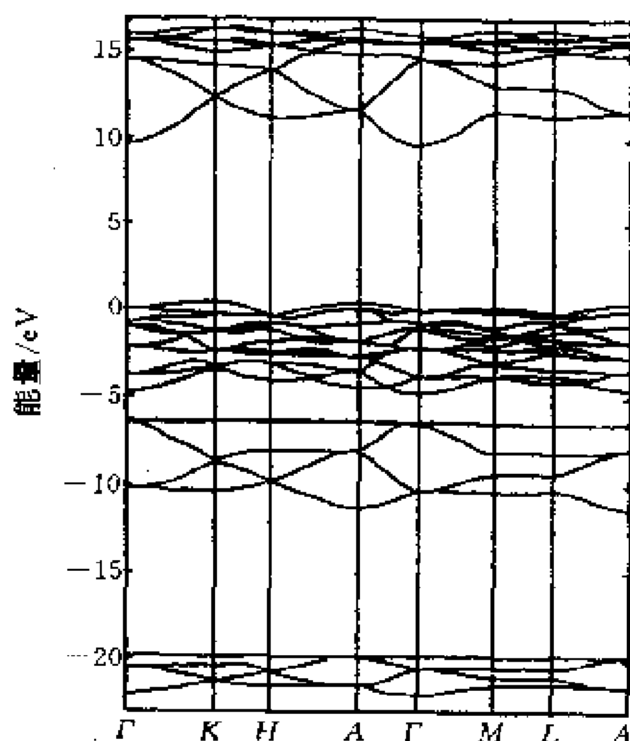


图 6.12　石英的能带

由 X 射线光电子谱测得的石英和非晶 SiO_2 的价带态密度如图 6.13 所示[15]. 由图可见，它们是比较相似的，都有两个主要的峰，分别由强成键态和弱成键态、O 孤对态产生. 石英的态密度有较多的精细结构，例如强成键态(−6～11 eV)有 3 个明显的峰，而非晶 SiO_2 只有 2 个.

图 6.14 是由晶体模型和 Bethe 格子模型分别计算得到的石英和非晶 SiO_2 的态密度[15]. 由图可见，两者的总体形状是相似的，但是在 O 的 2s 带、强成键带和导带的 3 个态密度区，晶态的峰结构在非晶态的情形下都抹平了，只有孤对态区域的态密度基本不变. 这些结果都与实验(图 6.13)相符.

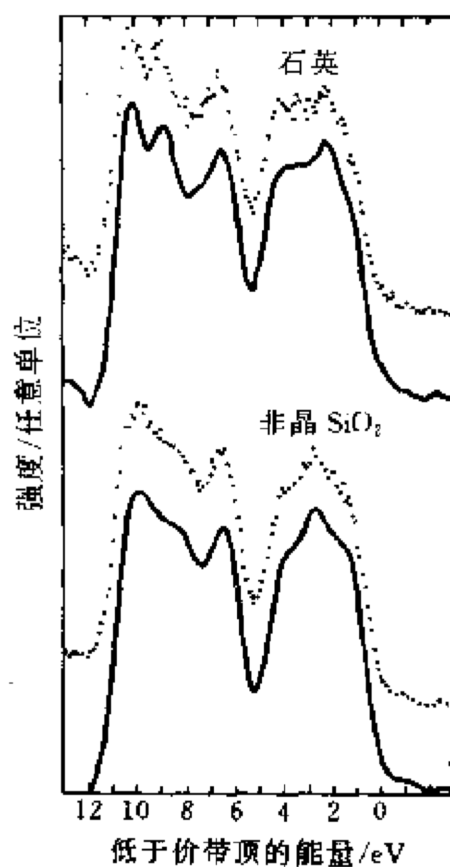


图 6.13 石英和非晶 SiO_2 的 X 射线光电子谱
实线是将实验结果平滑连接后得到的

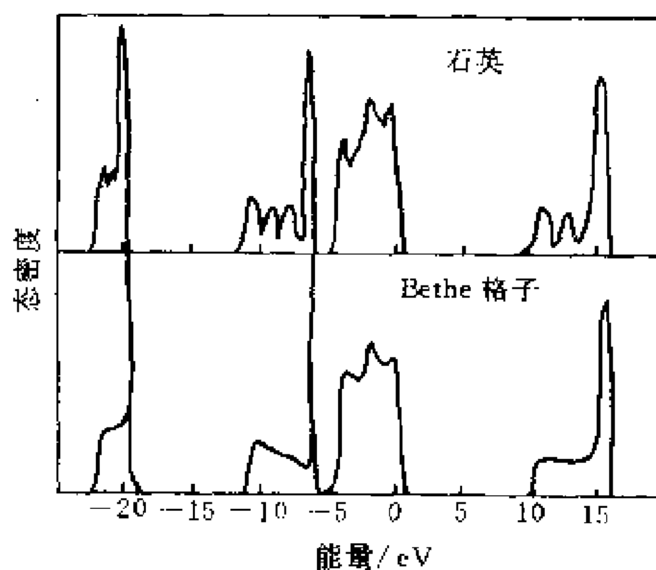


图 6.14 晶体模型和 Bethe 格子模型计算的态密度

参考文献

[1] Nelson B J. *Excitons*. 1982. 319

[2] Richadson D. *J. Phys. C*, 1971, **4**: L289

[3] Chen A B, Sher A. *Phys. Rev.*, 1976, **B17**: 4726

[4] Joannopoulos J D. *J. Non-Cryst Solids*, 1980, **35-36**: 781

[5] Polk D E. *J. Non-Cryst Solids*, 1971, **5**: 365

[6] Weaire D, Thorpe M F. *Phys. Rev.*, 1971, **B4**: 2508

[7] Yudurain F, Joannopoulos J D. *Phys. Rev.*, 1976, **B14**: 3569

[8] Joannopoulos J D. *Phys. Rev.*, 1977, **B16**: 2764

[9] Spear W E, Le Comber P G. *J. Non-Cryst Solids*, 1972, **8-10**: 727

[10] Anderson P W. *Phys. Rev.*, 1958, **109**: 1492

[11] Brodsky M H. *Amorphous Semiconductors*. Ed. Brodsky M H. Berlin: Springer-Verlag, 1979

[12] Spear W E. *Adv. Phys.*, 1977, **26**: 811

[13] Staebler D L, Wronski C R. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **31**: 292

[14] Johnson K H, Kolari H J, de Neufville J P, et al. *Phys. Rev.*, 1980, **B21**: 643

[15] Laughlin R B, Joannopoulos J D, Chadi D J. *Phys. Rev.*, 1979, **B20**: 5228

第七章　半导体的线性光学性质

7.1　半导体的带间跃迁

由量子力学，电子在一电磁场中的动能哈密顿量为[1]

$$H_k = \frac{1}{m_0}\left[\boldsymbol{p} + \frac{e\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)}{c}\right]^2, \tag{7.1.1}$$

其中 e 是电子电荷的绝对值，$\boldsymbol{A}$ 是电磁场的矢势. 如果忽略 $\boldsymbol{A}$ 的二次项，则得到电子与辐射场相互作用的哈密顿量

$$H_{eR} = \frac{e}{m_0 c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{p}. \tag{7.1.2}$$

对于频率为 ω 的辐射场，矢势可以写为

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = A_0\boldsymbol{e}\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{\eta}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)] + \mathrm{c.c.}, \tag{7.1.3}$$

其中 $\boldsymbol{e}$ 是电场偏振方向的单位矢量，$\boldsymbol{\eta}$ 是辐射场的波矢，c. c. 表示是前一项的复共轭.

根据一级微扰理论，由一个形式为 $A\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\omega t}$ 的微扰项引起的，由能量 E_{i} 的初态至能量 E_{f} 的末态的跃迁概率为

$$P_{\mathrm{i}\to\mathrm{f}} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle\mathrm{f}|A|\mathrm{i}\rangle|^2\delta(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}} \pm \hbar\omega), \tag{7.1.4}$$

其中±号分别对应于放出和吸收能量为$\hbar\omega$ 的光子. 对于半导体的带间吸收过程，初态和末态分别为价带和导带的布洛赫态. 将(7.1.2)式和(7.1.3)式代入(7.1.4)式，得到

$$P_{\mathrm{vi}\to\mathrm{cf}} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_0}{m_0 c}\right)^2|\langle\mathrm{c}\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\eta}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{p}|\mathrm{v}\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}\rangle|^2\delta(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}} - \hbar\omega). \tag{7.1.5}$$

因为 $|\mathrm{c}\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}\rangle$ 和 $|\mathrm{v}\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}\rangle$ 都是布洛赫函数，因此(7.1.5)式中的矩阵元

$$\langle c\boldsymbol{k}_f | e^{i\boldsymbol{\eta}\cdot\boldsymbol{r}} \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{p} | v\boldsymbol{k}_i \rangle$$
$$= \frac{1}{V}\int \exp[i(-\boldsymbol{k}_f + \boldsymbol{\eta} + \boldsymbol{k}_i)\cdot\boldsymbol{r}] u_c^*(\boldsymbol{r})\boldsymbol{e}$$
$$\cdot(\boldsymbol{p} + \hbar\boldsymbol{k}_i)u_v(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}. \tag{7.1.6}$$

(7.1.6)的被积函数中，第二部分是 $\boldsymbol{r}$ 的周期函数，第一部分指数函数是 $\boldsymbol{r}$ 的缓变函数，因此(7.1.6)式可写为

$$\frac{1}{N}\sum_n \exp[i(-\boldsymbol{k}_f + \boldsymbol{\eta} + \boldsymbol{k}_i)\cdot\boldsymbol{R}_n]\int_\Omega u_c^*(\boldsymbol{r})\boldsymbol{e}\cdot(\boldsymbol{p} + \hbar\boldsymbol{k}_i)u_v(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$
$$= \delta(-\boldsymbol{k}_f + \boldsymbol{\eta} + \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{G})\int_\Omega u_c^*(\boldsymbol{r})\boldsymbol{e}\cdot(\boldsymbol{p} + \hbar\boldsymbol{k}_i)u_v(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}, \tag{7.1.7}$$

其中 $\boldsymbol{G}$ 是任一个倒格矢. δ 函数表示跃迁初态和末态的动态必须满足动量守恒条件

$$\boldsymbol{k}_f = \boldsymbol{\eta} + \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{G}. \tag{7.1.8}$$

因为光波的波长是10^3 nm 量级，因此 $\eta \approx 2\pi/10^3\ \mathrm{nm}^{-1}$. 而 $\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{k}_f$ 是 $2\pi/a$ 的量级，a 是晶格常数，大约0.5nm 的量级，因此 $\eta \ll k_i, k_f$. 同时 $\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{k}_f$ 又限制在布里渊区内，因此(7.1.8)式中 $\boldsymbol{\eta}$ 和 $\boldsymbol{G}$ 可以近似地取为零，得到

$$\boldsymbol{k}_f = \boldsymbol{k}_i. \tag{7.1.9}$$

这表示在半导体的带间光跃迁过程中，只有“垂直”跃迁是准许的.

为了求得由频率为 ω 的光所引起的单位体积，单位时间内跃迁数，必须对所有可能的态求和，包括不同的导带态、价带态和布里渊区中不同的 $\boldsymbol{k}$ 态，

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_0}{m_0c}\right)^2 \sum_{v,c}\left(\int_{BZ}\frac{2d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}|\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{M}_{cv}(\boldsymbol{k})|^2\right.$$
$$\left.\times\,\delta(E_c(\boldsymbol{k}) - E_v(\boldsymbol{k}) - \hbar\omega)\right), \tag{7.1.10}$$

其中 $\boldsymbol{M}_{cv}$为电子偶极跃迁矩阵元，

$$\boldsymbol{M}_{cv}(\boldsymbol{k}) = \int \psi_c^*(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\boldsymbol{p}\psi_v(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}. \tag{7.1.11}$$

半导体材料的光学性质可以用复介电函数 $\varepsilon=\varepsilon_1+\mathrm{i}\varepsilon_2$ 或者复折射率 $N=n+\mathrm{i}\kappa$ 描写，其中 n 是通常折射率，κ 称为消光系数. ε 与 N 之间有关系

$$\varepsilon = N^2, \tag{7.1.12}$$

吸收系数 α 与上述光学常数有关系式

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{\varepsilon_2\omega}{nc}. \tag{7.1.13}$$

在一个辐射场的介质中，能量密度为

$$u = \frac{n^2A_0^2\omega^2}{2\pi c^2}, \tag{7.1.14}$$

它的传播速度为 c/n. 吸收系数 α 定义为单位体积单位时间内吸收的能量除以能流，因此得到

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{u(c/n)}. \tag{7.1.15}$$

将(7.1.10)和(7.1.14)式代入上式，得到

$$\alpha(\omega)=\frac{4\pi^2e^2}{ncm_0^2\omega}\sum_{\mathrm{v,c}}\left(\int_{\mathrm{BZ}}\frac{2\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}|\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{M}_{\mathrm{cv}}(\boldsymbol{k})|^2 \times \delta(E_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{k})-E_{\mathrm{v}}(\boldsymbol{k})-\hbar\omega)\right), \tag{7.1.16}$$

(7.1.16)式将微观的跃迁概率与材料的宏观光学常数联系了起来. 实际上往往测量材料的吸收系数 α，然后由(7.1.13)式得到介电函数的虚部 ε_2，再由 Kramers-Kronig 关系求得它的实部

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}\mathrm{P}\int_0^\infty \frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}\mathrm{d}\omega', \tag{7.1.17}$$

其中 P 表示主值积分符号.

由于 $\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{M}_{\mathrm{cv}}(\boldsymbol{k})$ 是一个 $\boldsymbol{k}$ 的缓变函数，可以将它看作是一个常数，从积分号内提出，吸收系数 α 就与联合态密度

$$N_{\mathrm{cv}}(\hbar\omega) = \int_{\mathrm{BZ}}\frac{2\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\delta(E_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{k})-E_{\mathrm{v}}(\boldsymbol{k})-\hbar\omega). \tag{7.1.18}$$

成正比.

假设导带底和价带顶都在 Γ 点,导带底和价带顶附近的能带可以用一个简单抛物带描述,它们分别具有有效质量 m_c^* 和 m_v^*,

$$E_c(\boldsymbol{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}, \quad E_v(\boldsymbol{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*}, \qquad (7.1.19)$$

其中取能量零点为价带顶,E_g 为能隙. 将(7.1.19)式代入(7.1.18)式,得到

$$N_{cv}(\hbar\omega) = \frac{2\mu_{eh}}{\pi^2 \hbar^2}\left[\frac{2\mu_{eh}}{\hbar^2}(\hbar\omega - E_g)\right]^{1/2}, \qquad (7.1.20)$$

其中 μ_{eh}为电子和空穴有效质量的折合质量,

$$\frac{1}{\mu_{eh}} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}. \qquad (7.1.21)$$

对于直接能隙半导体,例如 GaAs,导带底和价带顶都在 Γ 点,$\boldsymbol{M}_{cv}(\boldsymbol{k}) \neq 0$. 实验上测得的在能隙附近的吸收系数应该与 $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$成正比. 由于半导体的价带不能用一个简单的抛物带((7.1.19)式)代表,所以实际情况要复杂一些.

能量高于能隙 E_g 的光子能够引起布里渊区不同对称点上各能带之间的跃迁而被吸收. 由于各个对称点上能带的形式有各种类型,因此相应的联合态密度((7.1.18)式)与光子能量的函数关系也不同,见文献[1]中的表5.1. 表现在实验上就是在该能量附近吸收峰的形状. 图1.7中的实线是实验测得的 Ge 的介电函数虚部作为光子能量的函数. 由图可见,其中对应于布里渊区不同对称点上能带之间跃迁的各个吸收峰,形状各不相同. 虚线是由能带计算得到的吸收曲线,理论和实验结果基本符合. 实际上有了理论结果才能使实验吸收峰的性质得以确认.

对于间接能隙半导体,如 Si 和 Ge,它们的导带底不在 Γ 点,因此对于价带顶和导带底之间的带间跃迁,由于动量不守恒,跃迁矩阵元 $\boldsymbol{M}_{cv} = 0$. 这时将通过吸收或发射一个声子来满足动量守恒

$$\boldsymbol{k}_f = \boldsymbol{k}_i \mp \boldsymbol{q}, \qquad (7.1.22)$$

其中 q 是声子的动量.通过吸收或者发射声子的光跃迁称为间接跃迁，没有声子参与的光跃迁称为直接跃迁.间接跃迁是一个二级过程，它的概率比直接跃迁的概率小得多，并且与光子能量的关系也不是如(7.1.20)式所示.由理论计算得到间接跃迁的吸收系数为[2]

$$\alpha(\omega) \propto \left[(n_q + 1)(\hbar\omega - E_g - \theta(q))^2 + n_q(\hbar\omega - E_g + \theta(q))^2\right], \qquad (7.1.23)$$

其中 $\theta(q)$ 是波矢为 q 的声子能量.第一项表示放出声子，第二项表示吸收声子.在温度 T 下的声子数

$$n_q = \frac{1}{\exp(\theta(q)/k_B T) - 1}, \qquad (7.1.24)$$

它满足玻色分布.因此吸收系数与光子能量的关系为二次关系，并且通过 n_q 与温度有关.图7.1是 Si 能隙附近的吸收系数的 1/2 次方作为光子能量的函数[3].由图可见，当 $E_g - \theta < \hbar\omega < E_g + \theta$ 时，实验点接近一条直线；当 $\hbar\omega > E_g + \theta$ 时，又接近另一条较陡的直线.它们分别对应于(7.1.23)式中的第二和第一项，也就是吸收声子和放出声子的情形.当温度低于 78 K 时，只有一条直线，对应于放

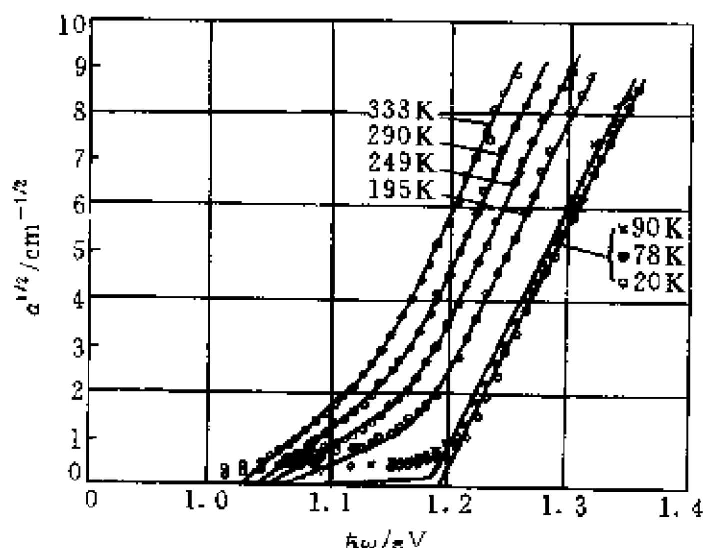


图 7.1　不同温度下 Si 能隙附近的 $\alpha^{1/2}(\omega)$ 作为光子能量的函数

出声子. 因为温度很低时,由(7.1.24)式声子数 $n_q \approx 0$,不能吸收声子. 由图 7.1 可见,Si 的能隙随着温度增加而减小. 将(7.1.23)式与实验曲线比较,再考虑到能隙随温度的变化,可得到声子的能量.

7.2 激子效应

实验发现,半导体能隙附近的吸收光谱有一些特征,它不能用上一节的带间跃迁理论来解释,它是由激子产生的. 激子是由激发到导带中的电子和留在价带中的空穴之间的库仑相互作用形成的束缚态. 低温下在直接跃迁吸收光谱低于能隙能量处会出现一个尖锐的吸收峰,这就是激子形成的吸收峰,如图 7.2 所示. 图 7.2

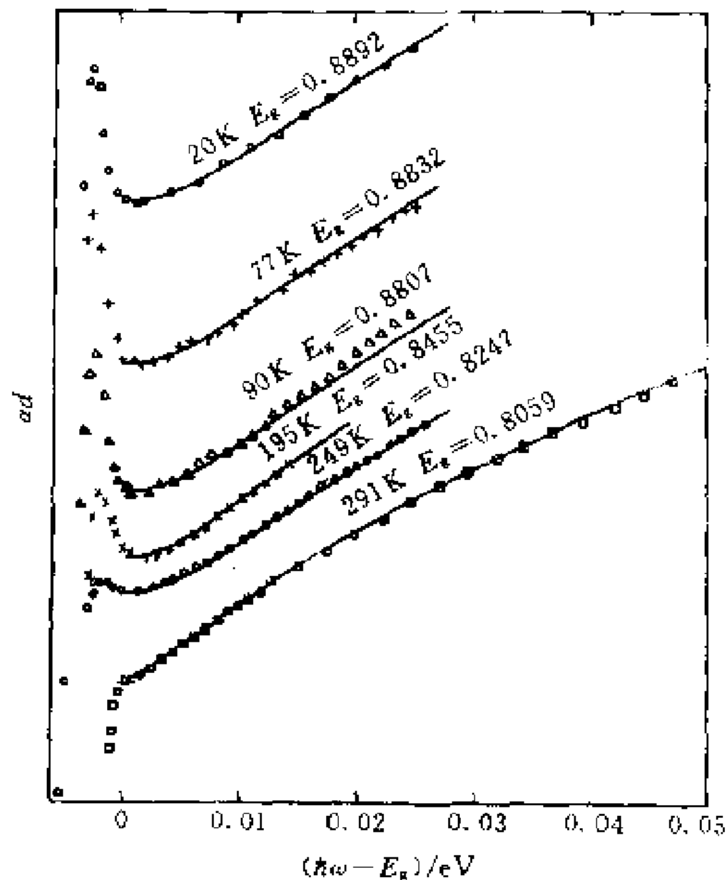


图 7.2 Ge 在 77 K 下直接跃迁边的吸收谱

是 Ge 在 77 K 下直接跃迁边的吸收谱[4]. 激子有两类：一类称为 Frenkel 激子，它的波函数是很局域的，相当于晶体中某一个原子的激发态. 这种激子主要发生在离子和分子晶体中. 另一类称为 Wannier 激子，它的波函数是扩展的，相互作用势在一个元胞尺度内变化缓慢，因此可以用有效质量理论处理.

假定导带和价带都是简单的抛物带，分别具有有效质量 m_c 和 m_v. 在有效质量近似下，激子的哈密顿量为[4]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_c}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_v}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_h|}, \tag{7.2.1}$$

其中 $\boldsymbol{r}_e$，$\boldsymbol{r}_h$ 分别是电子和空穴的坐标. 作坐标变换

$$\boldsymbol{R} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{r}_e + \boldsymbol{r}_h), \quad \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_h, \tag{7.2.2}$$

则哈密顿量可写为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{eh}}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_v}\right)\nabla_r \cdot \nabla_R - \frac{\hbar^2}{8\mu_{eh}}\nabla_R^2 , \tag{7.2.3}$$

其中 μ_{eh} 是电子和空穴有效质量的折合质量((7.1.21)式). 由于算符 ∇_R 与 H 是对易的，因此本征函数可写为

$$\Psi = e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}}\psi(\boldsymbol{r}), \tag{7.2.4}$$

其中 $\boldsymbol{K}$ 是激子波矢，ψ 满足方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{eh}}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_v}\right)\boldsymbol{K}\cdot\nabla_r - \frac{\hbar^2}{8\mu_{eh}}K^2\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}). \tag{7.2.5}$$

假定 $\boldsymbol{K}$ 很小，可以利用微扰论来计算激子的能量. 零级近似的哈密顿量为

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{eh}}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 r}. \tag{7.2.6}$$

它有类氢原子的本征能量

$$E_n^0 = -\frac{\mu_{eh}}{\varepsilon_0^2 n^2}Ry = -\frac{Ry^*}{n^2} \tag{7.2.7}$$

和相应的类氢本征函数 ϕ_n，其中 Ry 是里德伯能量单位. 对于小 $\boldsymbol{K}$ 值，微扰展开至 K^2 项，得到

$$E_n(\boldsymbol{K}) = E_n^0 + \frac{\hbar^2 K^2}{8\mu_{eh}} + \left[\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_v}\right)\right]^2 \sum_m \frac{|\langle\phi_n|\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{p}|\phi_m\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}. \tag{7.2.8}$$

利用 f 求和规则

$$\frac{2\hbar^2}{\mu_{eh}}\sum_m \frac{\langle\phi_n|p_\alpha|\phi_m\rangle\langle\phi_m|p_\beta|\phi_n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} = -\delta_{\alpha\beta}, \tag{7.2.9}$$

其中 α,β 代表 x,y,z. 就得到

$$E_n(\boldsymbol{K}) = E_n^0 + \frac{\hbar^2}{2}\frac{K^2}{m_c + m_v}. \tag{7.2.10}$$

如果不作变换(7.2.2)式，而变换至质心坐标

$$\boldsymbol{R}_C = \frac{m_c\boldsymbol{r}_e + m_v\boldsymbol{r}_h}{m_c + m_v}, \quad \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_h, \tag{7.2.11}$$

则直接能得到(7.2.10)式. 但是质心坐标变换不能用到由简并带组成的激子的情形.

下面将上述理论推广到简并带的情形. 假定导带底和价带顶分别位于 $\boldsymbol{k}_e^0$ 和 $\boldsymbol{k}_h^0$，电子和空穴的动能项有效质量哈密顿量分别为矩阵形式. 它们的矩阵元分别为

$$\begin{cases} H_{ij}^e = \sum\limits_{\alpha\beta} D_{ij}^{c\alpha\beta}(\boldsymbol{p} - \hbar\boldsymbol{k}_c^0)_\alpha(\boldsymbol{p} - \hbar\boldsymbol{k}_c^0)_\beta, \\ H_{ij}^h = \sum\limits_{\alpha\beta} D_{ij}^{v\alpha\beta}(\boldsymbol{p} - \hbar\boldsymbol{k}_h^0)_\alpha(\boldsymbol{p} - \hbar\boldsymbol{k}_h^0)_\beta, \end{cases} \tag{7.2.12}$$

其中 $D_{ij}^{c\alpha\beta}$、$D_{ij}^{v\alpha\beta}$ 分别为导带和价带的有效质量参量. 激子的哈密顿量为

$$H = H_e(\boldsymbol{p}_e - \hbar\boldsymbol{k}_e^0) + H_h(\boldsymbol{p}_h - \hbar\boldsymbol{k}_h^0) + V(|\boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_h|). \tag{7.2.13}$$

作坐标变换(7.2.2)，则哈密顿量(7.2.13)变为

$$H = H_e\left(\boldsymbol{p} + \frac{1}{2}\boldsymbol{P} - \hbar\boldsymbol{k}_e^0\right) + H_h\left(-\boldsymbol{p} + \frac{1}{2}\boldsymbol{P} - \hbar\boldsymbol{k}_h^0\right) + V(r), \tag{7.2.14}$$

其中 $\boldsymbol{p}$ 和 $\boldsymbol{P}$ 分别是对应于 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{R}$ 的动量算符. 令激子的本征函数为(7.2.4)式,则 $\psi(\boldsymbol{r})$ 具有多个分量,是一个列矩阵. 它满足矩阵方程

$$\overline{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}), \tag{7.2.15}$$

其中

$$\overline{H}=H_{\mathrm{e}}\left(\boldsymbol{p}+\frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{K}-\hbar\boldsymbol{k}_{\mathrm{e}}^{0}\right)+H_{\mathrm{h}}\left(-\boldsymbol{p}+\frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{K}-\hbar\boldsymbol{k}_{\mathrm{h}}^{0}\right)+V(r). \tag{7.2.16}$$

设导带底和价带顶在同一个 $\boldsymbol{k}$ 点,$\boldsymbol{k}_{\mathrm{c}}^{0}=\boldsymbol{k}_{\mathrm{h}}^{0}=\boldsymbol{k}^{0}$,并令 $\boldsymbol{K}-2\boldsymbol{k}^{0}=\boldsymbol{\chi}$,则(7.2.16)式又可写为

$$\overline{H} = H_{\mathrm{e}}\left(\boldsymbol{p} + \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\chi}\right) + H_{\mathrm{h}}\left(\boldsymbol{p} - \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\chi}\right) + V(r). \tag{7.2.17}$$

由于有效质量哈密顿量(7.2.12)是 $\boldsymbol{p}$ 的二次型,类似于(7.2.3)式,将 H_{e} 和 H_{h} 分别展开,得到

$$\begin{aligned}\overline{H}= H_{0} &- \frac{\mathrm{i}}{2}\hbar^{2}\sum_{\alpha\beta}(D^{\mathrm{c}\alpha\beta} - D^{\mathrm{v}\alpha\beta})\chi_{\alpha}\frac{\partial}{\partial\beta}\\ &+ \frac{\hbar^{2}}{8}\sum_{\alpha\beta}(D^{\mathrm{c}\alpha\beta} + D^{\mathrm{v}\alpha\beta})\chi_{\alpha}\chi_{\beta},\end{aligned} \tag{7.2.18}$$

其中 $D^{\mathrm{c}\alpha\beta}$ 和 $D^{\mathrm{v}\alpha\beta}$ 是有效质量参量的矩阵,

$$H_{0} = H_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{p}) + H_{\mathrm{h}}(\boldsymbol{p}) + V(r). \tag{7.2.19}$$

在 $\boldsymbol{\chi}=0$ 的激子谱由 Wannier 方程给出,

$$H_{0}\psi_{n}(\boldsymbol{r}) = E\psi_{n}(\boldsymbol{r}). \tag{7.2.20}$$

在 $\boldsymbol{\chi}=0$ 附近,激子带的色散关系用

$$H_{1} = -\frac{\mathrm{i}}{2}\hbar^{2}\sum_{\alpha\beta}(D^{\mathrm{c}\alpha\beta} - D^{\mathrm{v}\alpha\beta})\chi_{\alpha}\frac{\partial}{\partial\beta}. \tag{7.2.21}$$

作为微扰进行计算. 由于(7.2.20)的本征函数有偶的或奇的宇称,而(7.2.21)中的 $\partial/\partial\beta$ 算符使得微扰所有的一级项等于零,因此激子能带相对于 $\boldsymbol{\chi}=0$ 是一个极值点或者鞍点,取决于有效质量参量矩阵.

实际上半导体的导带都是简单的抛物带. 在(7.2.19)式中,

$$H_e(\boldsymbol{p}) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_c}, \qquad (7.2.22)$$

而 $H_h(\boldsymbol{p})$是一个矩阵,(见(2.1.10)或(2.1.16)式). 因此计算激子态的问题类似于计算受主态的问题,只是将空穴哈密顿量矩阵 $H_h(\boldsymbol{p})$中对角项加上(7.2.22)式. 同样,激子态方程是一个联立薛定谔方程,没有解析解,只有通过数值计算[6,7].

可以证明,价带中一电子被光激发到导带中产生了一个激子态的概率为[1]

$$|\langle 0|\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{p}|n\rangle|^2 = |\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{M}_{cv}(0)\psi_n(0)|^2, \qquad (7.2.23)$$

其中 $\psi_n(0)$是激子波函数在 $\boldsymbol{r}=0$ 处的值. 因此激子光跃迁概率除了与带边光跃迁矩阵元 M_{cv}有关外,还与激子波函数在 $\boldsymbol{r}=0$ 处的值有关. 因此只有 s 态的激子才对光跃迁有贡献,所有角动量量子数 $l\geqslant 1$ 的激子态(例如: p 态、d 态等)贡献为零. 在导带和价带都是简单抛物带的情况下,激子态的哈密顿量由(7.2.6)式给出,它的方程就是类氢原子的方程. 本征能量由(7.2.7)式给出,相应的基态本征波函数为

$$\psi_1(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^{*3}}} e^{-r/a_B^*}, \qquad (7.2.24)$$

其中 a_B^* 是有效玻耳半径

$$a_B^* = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu_{eh} e^2}. \qquad (7.2.25)$$

所有 s 态激子波函数在 $\boldsymbol{r}=0$ 处值的平方,

$$|\psi_n(0)|^2 = \frac{1}{\pi a_B^{*3} n^3}, \qquad (7.2.26)$$

其中 n 是主量子数. 因此激子线的强度与激子态的主量子数 n 的三次方成反比. 当能量大于能隙时,激子态也能存在. 这时本征能量 $E>0$ 是连续变化的. 在激子态有效质量方程中令 $E>0$,可以求得相应的波函数,它在 $\boldsymbol{r}=0$ 处的值的平方

$$|\psi_{E>0}(0)|^2 = \frac{\pi\alpha e^{\pi\alpha}}{V\sinh(\pi\alpha)}, \tag{7.2.27}$$

其中 V 是体积，

$$\alpha = \left(\frac{Ry^*}{E}\right)^{1/2}. \tag{7.2.28}$$

图 7.3 是直接能隙半导体吸收光谱的理论曲线，其中虚线是没有考虑激子效应的结果，它与光子能量的关系为 $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$（见(7.1.20)式）. 实线是考虑了激子效应的结果. 在光子能量小于能隙时，有一系列分立的激子线，它们的能量由(7.2.7)式给出，基态激子的结合能为 Ry^* $(n=1)$，激发态的能量为 Ry^*/n^2. 它们的强度与 n^3 成反比. 当光子能量大于 E_g 时，激子态对吸收也有贡献，吸收系数与光子能量的关系基本上为常数. 激子对间接跃迁的吸收光谱也有影响，后来的实验发现[2]，吸收光谱 $\alpha^{1/2}(\omega)$ 不是如图 7.1 所示那样简单地由两段直线组成，而是有一些结构. 这些结构必须考虑激子效应才能解释.

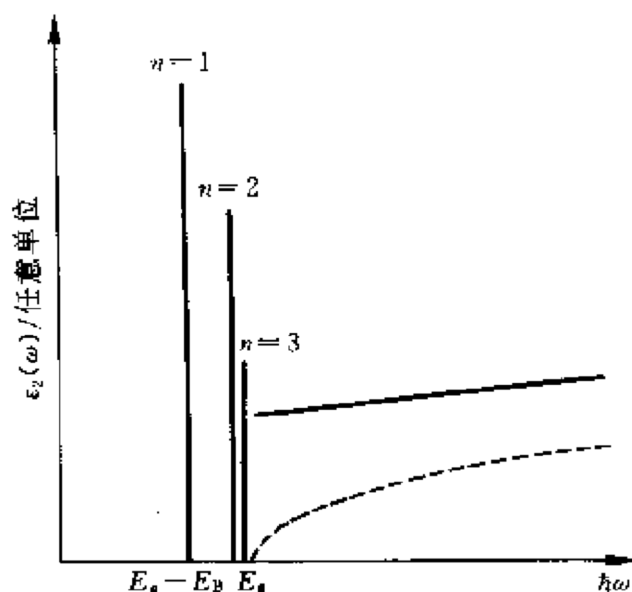


图 7.3　直接能隙半导体吸收光谱的理论曲线
虚线：没有考虑激子效应，实线：考虑了激子效应

由(7.2.7)式可见，激子的结合能与电子和空穴有效质量的折

合质量 μ_{eh}成正比. 一般电子的有效质量远小于空穴有效质量，因此 μ_{eh}稍小于电子有效质量. 激子的结合能和施主态的束缚能差不多大，只有几个 meV. 在体材料中室温下，晶格的热运动将使激子态离解成为自由运动的电子和空穴，观察不到激子谱线. 只有在低温下才能观察到激子谱线，如图 7.2 所示. Ge 的直接吸收边的激子谱只有在 77 K 下才能观察到. 其中只观察到 $n=1$ 的激子线，大于 $n>1$ 的激子态，由于它的结合能为 Ry^*/n^2，在 77 K 下已经离解，不能观察到.

在超晶格或量子阱中，电子和空穴在一个方向上的运动受到限制. 理想的二维激子的基态结合能是三维激子基态结合能的 4 倍，因此在室温下也能观察到. 激子对于超晶格和量子阱的光学性质有重要的影响，并在激光器等光电器件中起着重要的作用. 关于这方面的知识可参阅文献[9].

7.3 半导体的发光性质

半导体发光性质的研究丰富了对半导体物理的了解. 一方面不同的半导体材料，不同的超晶格、量子阱材料，在不同的外界条件，如温度、电场、应力、磁场下，具有各种各样的发光特性. 对每一个发光峰的指认，需要深入细致的实验和理论研究，反过来又加深了对其中物理机制的了解. 另一方面，半导体的发光性质又有许多重要的应用，如发光管和激光器等.

表面上看，发光过程好像是吸收过程的逆过程，但不完全是. 它有三个过程：(1) 电子通过光子激发、电流注入或电子束激发等方式由价带激发到导带. (2) 电子在导带中以及空穴在价带中处于一种非平衡状态. 通过与声子的相互作用，放出能量，分别弛豫到导带底和价带顶，达到准平衡分布. (3) 电子和空穴通过不同渠道辐射复合，例如：电子空穴的直接复合(用 e-h 表示)，导带中的电子先弛豫到施主能级上，然后再与价带中的空穴复合(D-h)，

价带中的空穴先弛豫到受主能级上，再与导带中的电子复合(e-A)，电子和空穴先分别弛豫到施主和受主能级上，再复合(D-A)，以及声子辅助的 e-h 等，如图 7.4 所示[10]. 此外还同时存在无辐射的复合过程.

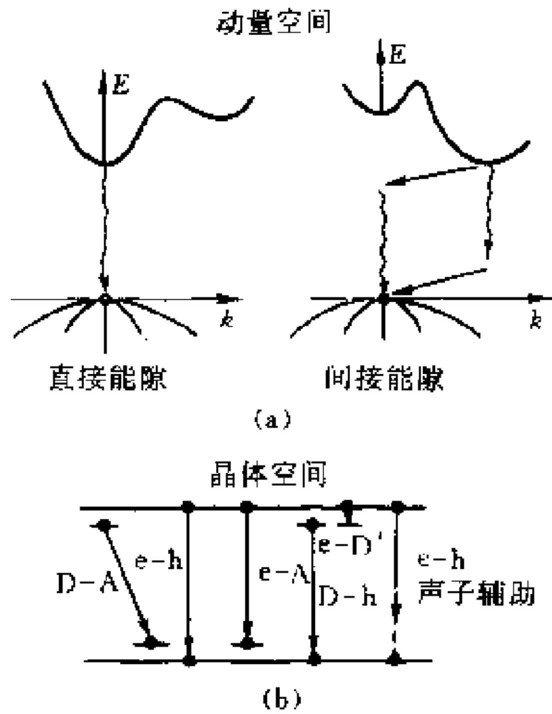


图 7.4 (a) 动量空间中表示的直接复合和声子辅助的间接复合
(b) 实空间中的各种复合渠道

要计算发光峰的位置、强度和形状，首先要计算有关的能级能量和相应的波函数，再计算电子和空穴态之间的光跃迁矩阵元. 最后还要对所有可能的跃迁进行统计平均，这需要考虑电子和空穴态的态密度以及它们的占据概率.

7.3.1 电子和空穴的直接复合辐射(e-h)

在低温、低激发密度下，自由载流子能够弛豫到自由激子态或者束缚在杂质态上，所以辐射谱将以这些态的复合为主，而不是带-带跃迁为主. 图 7.5 是在 2 K 下 GaAs 的荧光谱[10]，其中 UPB 和 LPB 是自由激子与光子耦合形成的极化激子谱线，低能方向的

两个峰是由杂质态复合产生的.

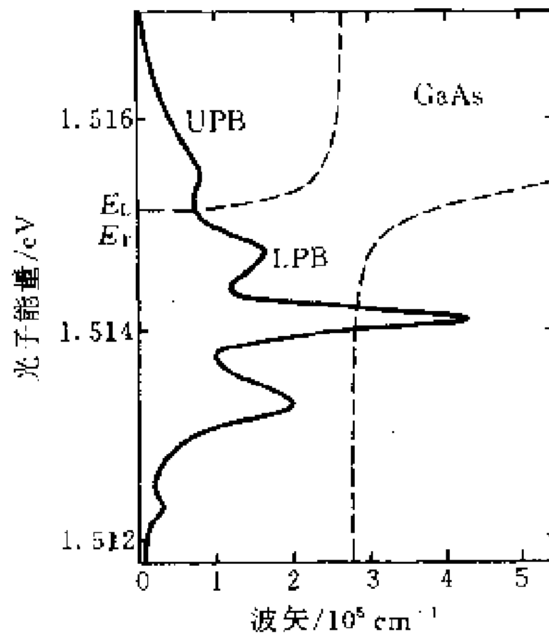


图 7.5　在 2 K 下 GaAs 的荧光谱

在高温下,当 $k_BT>E_B$ 时,其中 E_B 是自由激子或杂质态的束缚能,则电子和空穴将分别被热离解至导带和价带中,这时就能观察到由电子-空穴直接复合产生的发光谱. 描写复合概率大小有一个重要的物理量,就是寿命[11]

$$\tau=\frac{3m_0c^2}{2ne^2\omega^2f_g},\tag{7.3.1}$$

其中 ω 是光的角频率,n 是折射率,f_g 是振子强度.

$$f_g=2\sum_\alpha|\langle \mathrm{i}|p_\alpha|\mathrm{f}\rangle|^2/m_0\hbar\omega.\tag{7.3.2}$$

其中 i 表示初态,f 表示末态,因此 τ 与光跃迁矩阵元平方成反比. 对于一般的直接能隙半导体,理论计算 $f_g\approx10$,代入(7.3.1)式得到 $\tau\approx10^{-9}$ s. 但是实验测得,对于 GaAs 体材料,带与带之间的辐射寿命 $\tau\approx10^{-7}$ s. 这一寿命是足够长的,所以其他的过程,如被杂质或缺陷的捕获、自由激子的形成或者非辐射复合等将决定复合过程.

7.3.2 杂质态和束缚激子的复合辐射

对于体材料，在低温和低激发强度下，甚至很低浓度（小于$10^{14}\ \mathrm{cm}^{-3}$）的杂质对辐射复合谱会有显著的影响. 图 7.6 是一个相对纯的 P 型 GaAs 样品在 1.9 K 下的荧光谱[12]，其中发光峰被指认为 e-A 辐射复合（见图 7.4）. 荧光峰的形状可以用电子的准平衡玻耳兹曼分布解释. 电子被激发后，通过与晶格相互作用弛豫到导带底，达到准平衡的玻耳兹曼分布

$$f(E) = C\exp(-E/k_B T_e), \tag{7.3.3}$$

其中 E 是电子相对于导带底的能量，T_e 是准平衡的电子温度，它可以不等于晶格温度 T. 假定荧光的强度正比于电子浓度，则由（7.3.3）式可以得到

$$\frac{\mathrm{d}\ln I}{\mathrm{d}E} = A - \frac{1}{k_B T_e}. \tag{7.3.4}$$

由于图 7.6 上荧光强度是以对数坐标表示的，因此荧光峰强度作为能量的函数在高能端是一条直线. 根据（7.3.4）式由直线的斜率可以求得电子温度 T_e. 由此求得 $T_e = 14.4$ K[12]，它不等于晶格温度 $T = 1.9$ K，证明了电子是处于准平衡分布. 如果荧光仅仅是由

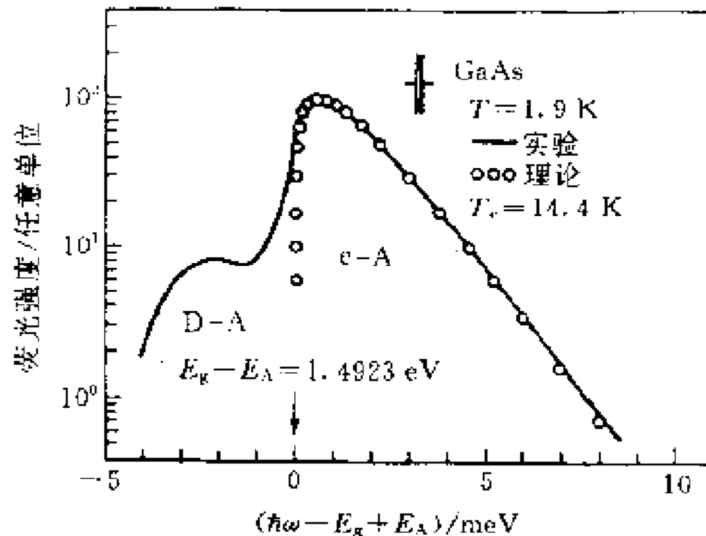


图 7.6 在 1.9 K 下高纯外延 GaAs(P 型)的荧光谱

e-A 复合产生的，则荧光峰强度曲线的低能端应该如图 7.6 圆圈所示，很陡地截止在 E_g-E_A 处，其中 E_g 和 E_A 分别为能隙和受主的束缚能. E_g 是已知的，由此求得 $E_A=26.9$ meV. 实际上在荧光峰的低能端有一个肩，它被指认为 D-A 辐射复合.

如果半导体中同时具有施主和受主杂质，则在低温下即当 $k_BT \ll E_D, E_A$ 时，D-A 辐射复合将成为主要的辐射复合过程之一. 在晶体中施主和受主处于不同的位置上，对于任意一对的D-A辐射复合，电子在由中性的施主态跃迁到中性的受主态时，使施主和受主电离，分别带一个正电荷和一个负电荷. 因此发射光子的能量与施主、受主对之间的距离 r 有关，

$$\hbar\omega(r) = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\varepsilon_0 r}. \qquad (7.3.5)$$

在晶体中，施主原子和受主原子取代了不同的本底原子，它们之间的距离 r 可以取不同的离散的值，而不是连续变化的. 图 7.7 是 GaP 在 1.6 K 的 D-A 辐射复合荧光谱[13]. 由图可以看到由不同 r 的(D-A)对复合产生的尖锐荧光峰，其中的数字标明了对应于不

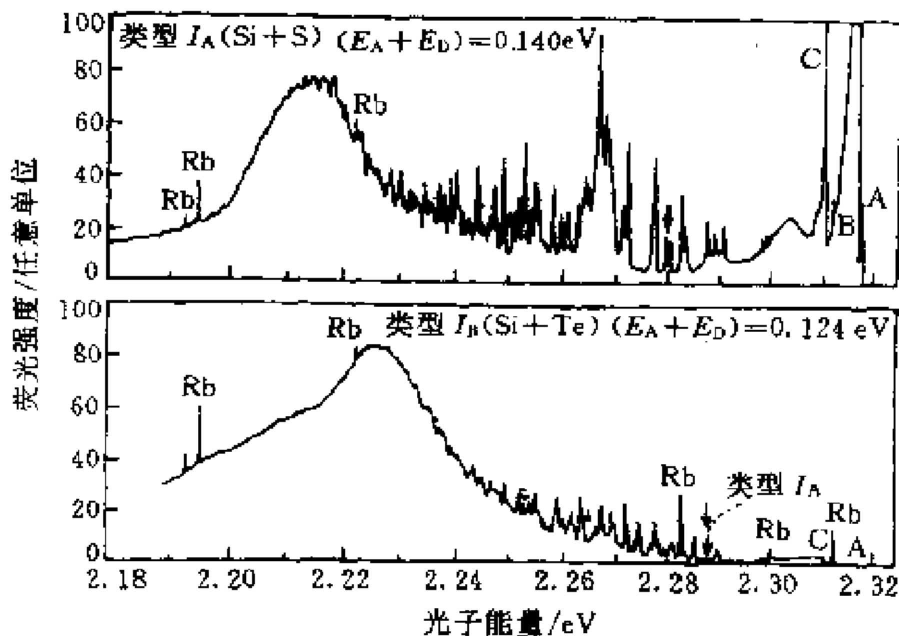


图 7.7 在 1.6 K 下 GaP 的(D-A)辐射复合荧光谱

同的原子壳层半径的(D-A)对.

在低温下,可以观察到半导体中与束缚激子相联系的清楚的荧光峰结构,原因是:(1) 跃迁的初态和末态都是束缚态,不是自由电子,因而荧光峰的宽度很窄. 即使束缚激子的数量不多,复合谱强度仍较大. (2) 振子强度正比于 R^3, R 是束缚激子包络函数的径向范围. 由于激子是很弱地束缚在杂质上,R 很大,因而振子强度大. (3) 杂质捕获激子的概率大,提供了一个复合的有效通道. 图 7.8 是在 1.6 K 下 CdS 的荧光谱[11].

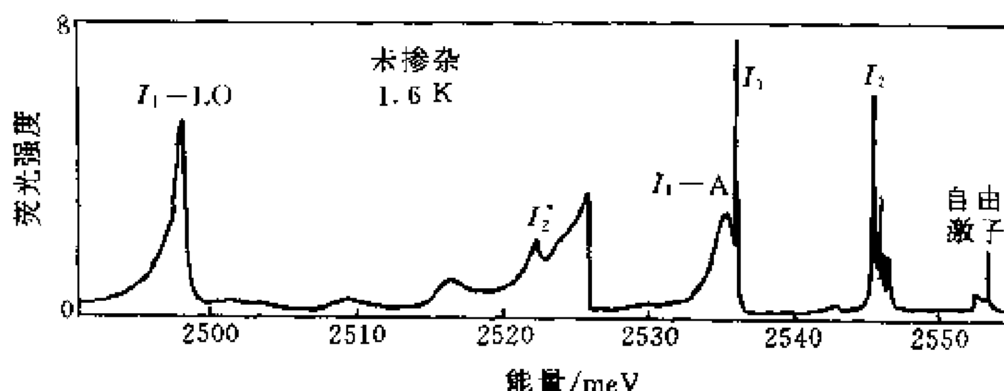


图 7.8 在 1.6 K 下 CdS 的荧光谱. I_2 和 I_1 是分别束缚在施主和受主上的激子发光峰. I_1-A 和 I_1-LO 分别是声学声子和光学声子的伴线

由图可以清楚地看到束缚在施主和受主上的激子发光峰 I_2 和 I_1 以及它们的声子伴线.

自由激子的振子强度

$$f_{ex} \approx f_g |\psi_{ex}(0)|^2 \Omega_{mol}, \tag{7.3.6}$$

其中 f_g 是带边跃迁的振子强度((7.3.2)式),Ω_{mol}是晶体中一个分子的体积. (7.3.6)式的物理意义可以由(7.2.23)式看出,激子的光跃迁矩阵元除了与带边跃迁矩阵元 $\boldsymbol{M}_{cv}(0)$有关外,还与激子波函数在 $\boldsymbol{r}=0$ 的值 $\psi_{ex}(0)$有关. 而由(7.2.26)式, $|\psi_{ex}(0)|^2=1/\pi a_B^{*3}$,与激子波函数的体积成反比. 乘以 Ω_{mol}, f_{ex}的量纲就与 f_g 相同. 由于 $\Omega_{mol}/\pi a_B^{*3} \ll 1$,因而 $f_{ex} \ll f_g$.

可以证明束缚激子的振子强度[11]

$$f_{\text{bex}} = f_{\text{g}}|\psi_{\text{ex}}(0)|^2\left|\int F(\boldsymbol{R})\text{d}\boldsymbol{R}\right|^2, \tag{7.3.7}$$

其中 $F(\boldsymbol{R})$是束缚激子的包络函数,$\boldsymbol{R}$ 是激子的质心坐标.由于杂质束缚激子是通过一个短程势,束缚激子的包络函数可以写为

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{R}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda R}}\text{e}^{-R/\lambda}, \tag{7.3.8}$$

其中

$$\lambda = \left(\frac{\hbar^2}{2ME_{\text{B}}}\right)^{1/2}, \tag{7.3.9}$$

E_{B} 是激子的束缚能,M 是电子和空穴的有效质量之和.将(7.3.8)式代入(7.3.7)式,得到

$$f_{\text{bex}} = f_{\text{ex}}8\pi\lambda^3/\Omega_{\text{mol}}. \tag{7.3.10}$$

对于 CdS,数据为 $m_e = 0.2m_0$,$M = 1.62m_0$,$\Omega_{\text{mol}} = 49.4$ Å^3,$f_{\text{ex}} = 2.56\times10^{-3}$,$E_{I_1} = 18.3$ meV,$E_{I_2} = 8.3$ meV.由(7.3.9)式求得,$\lambda_{I_1} = 11.3$ Å,$\lambda_{I_2} = 16.8$ Å.由(7.3.10)式,有

$$\begin{cases} f_{I_2} = 2410f_{\text{ex}} = 0.6, \\ f_{I_1} = 734f_{\text{ex}} = 1.9. \end{cases} \tag{7.3.11}$$

因此束缚激子的振子强度应与理想的带边跃迁振子强度相当.再利用(7.3.1)式,取 $n = 3.05$,求得 $\tau_{I_2} = 0.56$ ns,$\tau_{I_1} = 1.85$ ns,与实验结果相符[11].

由图 7.8 可以看到 CdS 荧光谱的一个显著的特点:强的声子伴线峰.除了尖锐的零声子线(I_1,I_2)以外,在 I_1 和 I_2峰的低能部分有同时发射声学声子而产生的宽的"翼",在比 I_1,I_2 峰能量低 LO 声子能量(37.7 meV)处有同时发射光学声子的光学声子伴线.这种声子参与的光跃迁不是由于动量守恒,而是由于位形坐标引起的多声子跃迁过程(见 4.4 节).由声子伴线与零声子线的强度之比,可以估计出束缚激子与声子耦合的黄-李因子 S.对大多数半导体的杂质,S 一般小于 1.图 7.9 是 ZnSe 薄膜在不同温度

下的荧光谱[14].

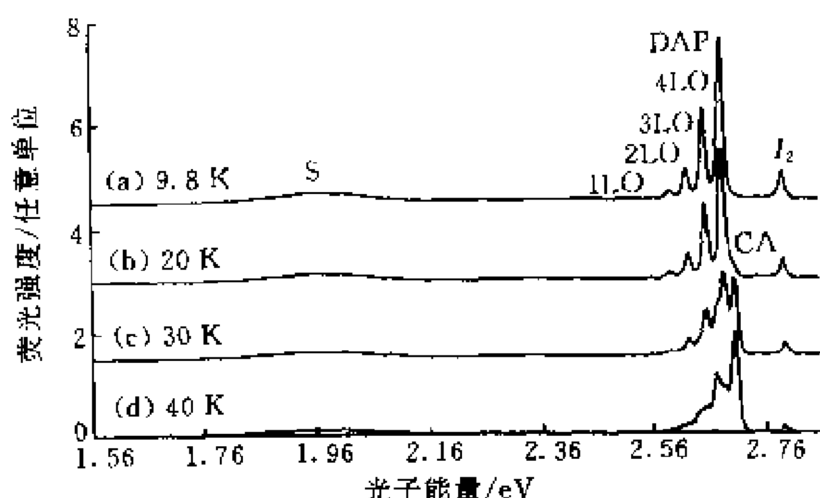


图 7.9　ZnSe 薄膜在不同温度下的荧光谱

图 7.9 中 I_2 是在中性施主上的束缚激子峰，DAP 是(D-A)对的跃迁峰. 从图中可以清楚地看到一直到 4 级的 LO 声子伴线. 根据多声子跃迁理论，第 p 级声子伴线的相对强度为

$$I_p = S_p \exp(-S)/p!, \qquad (7.3.12)$$

其中 S 是黄-李因子. 由实验结果得到(D-A)对束缚激子的 $S=0.58$.

在结束本节之前，关于光跃迁矩阵元的计算再作一些补充. 根据爱因斯坦理论，不论对吸收过程，还是对发光过程，受激跃迁的概率相等，等于(7.1.5)式. 由前面所讨论的各种光学过程，ψ_i，ψ_f 可以是布里渊区对称点，例如 Γ 点上能带的态，又称带边态，也可以是杂质(施主、受主)态，超晶格、量子阱中的子带边态，磁能级(朗道能级)态等. 跃迁可以发生在导带和价带态之间，例如：吸收、磁光吸收、发光，包括 e-h，e-A，D-h，D-A 等. 也可以发生在同一个带的态之间，例如超晶格的导带子带间跃迁、杂质态基态和激发态之间跃迁、回旋共振等，这些跃迁吸收或放射的光子能量都在红外. 针对各种不同的光跃迁过程，公式(7.1.5)将取不同的形式，以下给出一些主要的结果，详细讨论可见文献[9].

1. 导带和价带之间的跃迁. 导带边和价带边波函数都是布洛赫函数. 要计算跃迁矩阵元,一般利用经验赝势方法,计算在对称点上的能量和波函数,这个波函数是平面波展开,

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{G} C_G \exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{G}) \cdot \boldsymbol{r}], \qquad (7.3.13)$$

其中 $\boldsymbol{k}_0$ 是对称点的波矢,$\boldsymbol{G}$ 是倒格矢空间的基矢,C_G 是展开系数. 利用(7.1.11)式,可以求得

$$M_\alpha(\boldsymbol{k}_0) = \langle \mathrm{i} | p_\alpha | \mathrm{f} \rangle = \sum_{G} C_{\mathrm{i}G}^* C_{\mathrm{f}G}(k_\alpha + G_\alpha), \quad (7.3.14)$$

其中 $C_{\mathrm{i}G}$,$C_{\mathrm{f}G}$分别是初态和末态的平面波展开系数. 在计算光跃迁概率时,常用到下面的量:

$$Q = \frac{2}{m_0} |\langle \mathrm{i} | p_\alpha | \mathrm{f} \rangle|^2. \qquad (7.3.15)$$

它具有能量的单位. 计算发现,对大部分直接能隙半导体,Q 约 10 eV的量级.

2. 激子态跃迁. 已经在 7.2 节中详细讨论,激子态的跃迁概率是带边态的跃迁矩阵元和激子态包络函数在坐标 $\boldsymbol{r}=0$ 的数值乘积的平方((7.2.23)式).

3. 导带和价带局域态之间的跃迁. 例如杂质态、磁能级态、超晶格子带态等,它们满足有效质量方程,波函数是带边波函数与包络函数的乘积,

$$\psi(\boldsymbol{r}) = F(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r}). \qquad (7.3.16)$$

跃迁矩阵元

$$\langle \mathrm{i} | p_\alpha | \mathrm{f} \rangle = \langle F_\mathrm{i}(\boldsymbol{r}) | F_\mathrm{f}(\boldsymbol{r}) \rangle M_\alpha(\boldsymbol{k}_0). \qquad (7.3.17)$$

也就是等于包络函数的重叠积分乘以带边跃迁矩阵元.

4. 同一个带(导带或价带)内各局域态之间的跃迁. 在文献[9]中已经由有效质量理论严格证明了,应该从有效质量哈密顿量出发,将其中的动量算符 p_α 改成 $p_\alpha + (e/c)A_\alpha$,其中 A 是光微扰电场的矢势. 然后再展开,取 $(e/c)A_\alpha p_\alpha$ 作为偶极跃迁算符.

以导带中局域态之间的跃迁为例，因为导带的有效质量哈密顿量最简单. 由此得出偶极跃迁算符为$(m_0/m^*)A_0\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{p}$. 与带间偶极跃迁算符比较，相差一个$(m_0/m^*)$的因子. 因此跃迁矩阵元为

$$\langle \mathrm{i}|p_a|\mathrm{f}\rangle = \frac{m_0}{m^*}\int F_i^*(\boldsymbol{r})p_a F_f(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \qquad (7.3.18)$$

对于简并带(价带)内局域之间的跃迁或者带内磁能级(回旋共振)，偶极跃迁算符就比较复杂，可以参见文献[9]的表 9-1.

7.4 半导体的拉曼散射

光散射是研究固体中元激发的一种有力的工具，其中研究声子的有三类散射：(1) 拉曼散射，散射光的频率与入射光的频率有较大的偏移，并且基本上与散射角无关. 它是由光学声子散射引起的. (2) 布里渊散射. 散射光有小的频率偏移，偏移的大小随着散射角连续地变化. 它是由声学声子散射引起的. (3) 瑞利散射. 散射光没有频率偏移. 这一节主要讨论拉曼散射.

拉曼散射可以有多种实验配置，通常用符号$\alpha(\beta\beta')\alpha'$描写，其中$\alpha,\alpha'$分别表示入射光和散射光的传播方向，$\beta$和$\beta'$表示入射光和散射光的偏振方向. 例如$x(\beta\beta')y$表示散射光方向与入射光方向垂直，$x(\beta\beta')x$表示散射光方向与入射光方向相反，又称背散射. 利用各种实验配置，可以研究材料极化张量的各个分量.

根据经典的电磁理论，入射光在系统中产生了一个与时间有关的偶极矩$\boldsymbol{P}(t)=\sum_i e_i\boldsymbol{r}_i(t)$. 而一个具有加速度的电荷将发射电磁波，其强度正比于$|\ddot{\boldsymbol{P}}(t)|^2$. 令入射光的电矢量为$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0\cos\omega_R t$，则由$\boldsymbol{E}$产生的偶极矩

$$\boldsymbol{P}(t) = \alpha\boldsymbol{E}(t) = \alpha\boldsymbol{E}_0\cos\omega_R t, \qquad (7.4.1)$$

其中α称为电子极化率，简称极化率. 在一般情况下，$\boldsymbol{P}$与$\boldsymbol{E}$不一定在同一个方向，所以α是一个二阶张量. (7.4.1)式写成分量形

式为

$$P_{\beta}(t) = \sum_{\beta'} \alpha_{\beta\beta'} E_{\beta'}(t). \tag{7.4.2}$$

电子极化率依赖于系统的电子分布，而电子分布又随着原子位置的变化（晶格振动）而变化. 以一个最简单的二原子分子为例[15]，见图 7.10. 其中画出了一个振动模式：两个原子沿连线方向的相

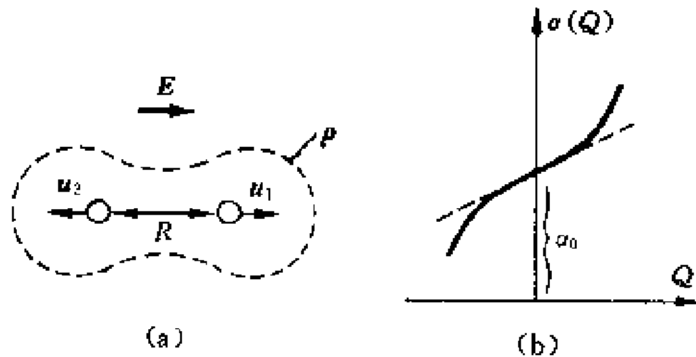


图 7.10 (a) 二原子分子振动模式

(b) 极化率 $\alpha(Q)$ 作为分子正则坐标 Q 的函数

对振动，它的正则坐标为 $Q=\sqrt{\mu}(u_1-u_2)$，其中 u_1 和 u_2 分别为两个原子的位移量，μ 是约化质量. 电场 $\boldsymbol{E}$ 沿连线方向，因此 $\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 在同一个方向，α 是一个标量. 显然，当 Q 为正或负的时候，电子分布是不同的，因而极化率 α 也随之变化，如图 7.10(b)所示. 将 α 展开为 Q 的级数，则有

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \cdots. \tag{7.4.3}$$

一级拉曼散射是由 Q 的线性项确定，二级拉曼散射是由 Q 的二次项确定等等. 下面主要讨论一级拉曼散射.

如果分子振动频率为 ω_L，则 $Q=Q_0\cos\omega_L t$，得到

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \cos\omega_L t. \tag{7.4.4}$$

将(7.4.4)式代入(7.4.1)式，有

$$P(t) = \alpha_0 E_0 \cos\omega_R t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 E_0 \cos\omega_R t \cos\omega_L t$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos\omega_R t + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 E_0$$

$$\times [\cos(\omega_R - \omega_L)t + \cos(\omega_R + \omega_L)t]. \quad (7.4.5)$$

(7.4.5)式表示,感应偶极矩不仅以频率 ω_R 振动, 而且以频率 $\omega_R \pm \omega_L$ 振动,这是由于分子振动对极化率的调制产生的.

散射光的强度

$$I(t) = A|\ddot{P}(t)|^2, \quad (7.4.6)$$

其中 A 是一个常数. 将(7.4.5)式代入(7.4.6)式,得到,

$$I(t) = AE_0^2[k_0^2\cos^2\omega_R t + k_1^2\cos^2(\omega_R - \omega_L)t + k_2^2\cos^2(\omega_R + \omega_L)t] + \text{交叉项}, \quad (7.4.7)$$

其中

$$\begin{cases} k_0^2 = \alpha^2\omega_R^4, \\ k_1^2 = \frac{1}{4}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0^2 Q_0^2(\omega_R - \omega_L)^4, \\ k_2^2 = \frac{1}{4}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0^2 Q_0^2(\omega_R + \omega_L)^4. \end{cases} \quad (7.4.8)$$

将(7.4.7)式对时间 t 积分,并取平均,可以证明(7.4.7)式中交叉项对光强度的贡献为零,只有前三项对散射光强度有贡献,

$$I = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau I(t)\mathrm{d}t = \frac{1}{2}AE_0^2(k_0^2 + k_1^2 + k_2^2). \quad (7.4.9)$$

计算 $\ddot{P}(t)$((7.4.5)式)的傅氏变换的平方,就能得到散射光功率的频谱

$$P(\omega) = A\lim_{\tau\to\infty}\frac{2}{\tau}\left|\int_{-\tau/2}^{\tau/2}\ddot{P}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t\right|^2. \quad (7.4.10)$$

经过一些简单的代数运算,并利用

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi}\lim_{\tau\to\infty}\frac{\sin^2 x\tau}{x^2\tau}, \quad (7.4.11)$$

得到[15]

$$P(\omega) = \pi AE_0^2\{k_0^2\delta(\omega - \omega_R) + k_1^2\delta[\omega - (\omega_R - \omega_L)]$$

$$+ k_2^2\delta[\omega - (\omega_R + \omega_L)]\}. \tag{7.4.12}$$

由(7.4.12)式给出功率频谱如图 7.11 所示.由图可见,散射光的频率位于 ω_R,$\omega_R-\omega_L$ 和 $\omega_R+\omega_L$,其中频率为 ω_R 的散射就是瑞利散射,而 $\omega_R\pm\omega_L$的散射为拉曼散射.

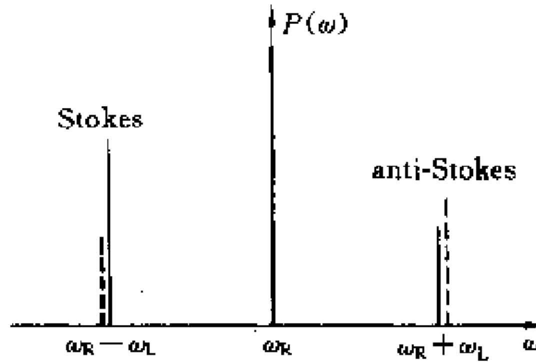


图 7.11 散射光功率的频谱

虚线是由经典理论得出的,实线是由量子理论得出的

$\omega_R-\omega_L$称为 Stokes 频率,$\omega_R+\omega_L$称为反 Stokes 频率.按照(7.4.12)式,Stokes 散射和反 Stokes 散射光强度之比应为

$$\frac{I_{\text{Stokes}}}{I_{\text{anti-Stokes}}} = \frac{k_1^2}{k_2^2} = \frac{(\omega_R - \omega_L)^4}{(\omega_R + \omega_L)^4}. \tag{7.4.13}$$

也就是 Stokes 线应比反 Stokes 线弱,这与实验不符.这个矛盾由量子理论解决了.根据量子理论,Stokes 线应比反 Stokes 线强,并且强度之比与温度有关.

以上的讨论虽然是从二原子分子出发,但是可以推广到晶体的情形.这时极化率 α 是一个二阶能量,如(7.4.2)式所定义的.因为我们将研究固体的一级拉曼散射,所以我们感兴趣的是极化率对晶格振动正则坐标 Q 的一级微商,$(\partial\alpha_{\beta\beta'}/\partial Q_\gamma)$(见(7.4.4)式).为此文献上定义拉曼张量 $\boldsymbol{R}$[16],它与上述量相差一个常数因子.单位立体角内散射光强度

$$\mathrm{d}I \propto |\boldsymbol{e}_s \cdot \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{e}_i|^2, \tag{7.4.14}$$

其中 $\boldsymbol{e}_i$ 和 $\boldsymbol{e}_s$ 分别为入射光和散射光偏振方向的单位矢量(称极化

矢量）.极化矢量属于晶体点群的一个（或几个）不可约表示 Γ_v. 为了使 dI 为不变量，$\boldsymbol{R}$ 必须按照 Γ_{vs}和 Γ_{vi}乘积的不可约表示变换，

$$\Gamma_R = \Gamma_{vs}^* \times \Gamma_{vi} = \Gamma_{R1} + \Gamma_{R2} + \cdots. \qquad (7.4.15)$$

声子的振动模式也是按照晶体点群的某一个不可约表示变换 Γ_p，如果 Γ_p与（7.4.15）式中的某一个表示 Γ_{Ri}相同，则这一种振动模式将对拉曼散射有贡献.否则将不引起拉曼散射.

以上讨论是假定散射声子的波矢 $q=0$，这是因为入射光一般是在可见光范围，λ 为 1000 nm 量级，它的波矢 $k=2\pi/\lambda$ 为 $10^4\ \mathrm{cm}^{-1}$ 量级. 而声子波矢 q 的范围是布里渊区 $2\pi/a$ 约 $10^7 \sim 10^8\ \mathrm{cm}^{-1}$，远大于光子的波矢，因此可假定 $q=0$.

对于金刚石结构的晶体，如 Si，Ge，晶体点群是 $O_h(T_d \times I)$，I 是对两原子连线中点的反演对称性. Γ_{vs}，Γ_{vi}为 Γ_{15}表示，因此

$$\Gamma_R = \Gamma_{15} \times \Gamma_{15} = \Gamma_1 + \Gamma_{12'} + \Gamma_{15'} + \Gamma_{25'}, \quad (7.4.16)$$

其中 Γ_{15}是奇对称的，乘积后的表示 Γ_1，$\Gamma_{12'}$，…是偶对称的. 因此只有偶对称的声子模才会对拉曼散射有贡献. 下面将证明，对金刚石结构的几个半导体，声学声子是奇对称的，按 Γ_{15}表示变换. 而光学声子是偶对称的，按照 $\Gamma_{25'}$表示变换，因此只有光学声子对拉曼散射有贡献. 另一方面，对于红外吸收过程，它是吸收一个光子，产生一个声子，因此要求声子的对称表示与光子的表示相同. 在金刚石结构中，光子的表示是 Γ_{15}，只能有声学声子参与的红外吸收. 但光子的波矢很小，而声子的能量在 $q \approx 0$ 时为零，因此不能发生红外吸收. 根据对称性，能够写出对应于（7.4.16）式中各表示每一分量的拉曼张量，它是一个 3×3 的矩阵. 表 7.1 给出了金刚石，闪锌矿以及钎锌矿（六角）结构的拉曼张量[16]. 其中 a，b，c，…都是一些常数，没有标出的矩阵元都为零.

拉曼张量在实验中有很大的用处，它能判断在什么配置下能观察到拉曼散射. 例如在金刚石结构中，只有 $\Gamma_{25'}$的表示参与拉曼散射. 由表 7.1 可见，拉曼张量的对角元都为零，只有非对角元不为零. 因此在实验配置 $\alpha(\beta\beta')\alpha'$中，$\beta$ 和 β'分别表示入射光和散

表 7.1　金刚石、闪锌矿和纤锌矿结构的拉曼张量及对称性

立　方			
$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} b & & \\ & b & \\ & & -2b \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -3^{1/2}b & & \\ & 3^{1/2}b & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & \\ & & c \\ & -c & \end{bmatrix}\begin{bmatrix} & & c \\ & & \\ -c & & \end{bmatrix}\begin{bmatrix} & c & \\ -c & & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & \\ & & d \\ & d & \end{bmatrix}\begin{bmatrix} & & d \\ & & \\ d & & \end{bmatrix}\begin{bmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{bmatrix}$
$\left.\begin{matrix} 432\ O \\ \bar{4}3m\ T_d \end{matrix}\right\}$ A_1 Γ_1	E Γ_3 Γ_{12}	T_1 Γ_4 Γ_{25}	T_2 Γ_4 Γ_{15}
$m3m\ O_h$ A_{1g} Γ_1^+	E_g Γ_3^+ $\Gamma_{12'}$	T_{1g} Γ_4^+ $\Gamma_{15'}$	T_{2g} Γ_5^+ $\Gamma_{25'}$
六　角			
	$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}\begin{bmatrix} & c & \\ -c & & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & \\ & & d \\ & e & \end{bmatrix}\begin{bmatrix} & & -d \\ & & \\ -e & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & f & \\ f & & \\ & & \end{bmatrix}\begin{bmatrix} f & & \\ & -f & \\ & & \end{bmatrix}$
$\left.\begin{matrix} 622\ D_6 \\ 6mm\ C_{6v} \end{matrix}\right\}$	A_1 Γ_1 A_2 Γ_2	E_1 Γ_5	E_2 Γ_6
$\bar{6}m2\ D_{3h}$	A_1' Γ_1 A_2' Γ_2	E'' Γ_5	E' Γ_6
$6/mmm\ D_{6h}$	A_{1g} Γ_1^+ A_{2g} Γ_2^+	E_{1g} Γ_5^+	E_{2g} Γ_6^+

射光的偏振方向，就要求 $\beta\neq\beta'$，例如取 $\beta=x$，则 $\beta'=y$. 如果取 $\beta'=\beta$，则就观察不到拉曼散射. 至于拉曼能量矩阵元 d 的大小，则要由量子力学对不同材料的声子模式和光子-声子相互作用计算才能得到.

对闪锌矿结构，光子的表示为 Γ_{15}，因此由(7.4.15)式，有

$$\Gamma_R = \Gamma_{15}\times\Gamma_{15} = \Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{15} + \Gamma_{25}. \quad (7.4.17)$$

由于光学声子属于 Γ_{15}表示，因此它对拉曼散射有贡献. 由表 7.1 可见，它的拉曼张量与金刚石结构的相同. 声学声子也属于 Γ_{15}表示，但是它的能量在 $\boldsymbol{q}\approx0$ 时为零，所以不能引起拉曼散射，只能产生布里渊散射.

对钎锌矿结构，它是六角结构，晶格点群是 C_{6v}，沿 z 方向(c 轴)和 x,y 方向是不等价的. 光子的表示是 Γ_1(偏振沿 z 方向)和 Γ_5(偏振沿 x,y 方向). 因此

$$\Gamma_R = (\Gamma_1+\Gamma_5)\times(\Gamma_1+\Gamma_5) = 2\Gamma_1+\Gamma_2+2\Gamma_5+\Gamma_6. \quad (7.4.18)$$

($\Gamma_1,\Gamma_2,\Gamma_3,\Gamma_4,\Gamma_5,\Gamma_6$)表示在有些群论书中写为($A_1,A_2,B_1,B_2,E_1,E_2$)表示. 拉曼张量由表 7.1 给出，关于声子的对称表示下面将讨论.

对声子的对称性分析要用到因子群[16]. 我们考虑的是 Γ 点($\boldsymbol{q}=0$)的声子. 因子群定义为在晶格点群的对称操作下，一元胞内的原子变换至同一类原子位置或者不同类原子位置所组成的群. 对金刚石结构，一元胞内有两个原子并且是相同的，在点群 O_h 的有些对称操作下，原子变换至同一类原子位置上. 在另一些操作下，两类原子的位置交换. 因此它的因子群表示和特征值如表 7.2 所示.

表 7.2　金刚石结构因子群的表示矩阵和特征值

对称操作	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_{2'}$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
表示矩阵	D	D	D	A	A	A	A	A	D	D
特征值	2	2	2	0	0	0	0	0	2	2

由表可见，它的表示矩阵是 2×2 的矩阵，其中 D 是对角的，A 是反对角的，

$$D=\begin{vmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{vmatrix},\qquad A=\begin{vmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{vmatrix}.$$

相应的特征值分别为 2 和 0. 由表 7.2 的特征值可以将因子群分解为 $\Gamma_1+\Gamma_{2'}$. 而晶格振动位移矢量 $\boldsymbol{u}$ 在 O_h 点群下的表示是 Γ_{15}，因此金刚石结构 Γ 声子具有对称性，

$$\Gamma_1\times\Gamma_{15}=\Gamma_{15},\quad \Gamma_{2'}\times\Gamma_{15}=\Gamma_{25}. \tag{7.4.19}$$

声学声子属于 Γ_{15} 表示，是奇对称的；光学声子属于 Γ_{25} 表示，是偶对称的.

对闪锌矿结构，一个元胞内两类原子是不同的. 在 T_d 群的对称操作下，一类原子只可能变换至同一类原子，所以它的因子群表示就是全同表示 Γ_1，声学声子和光学声子的表示都是属于 Γ_{15} 表示. 对钎锌矿结构，一个元胞内有 4 个原子，两类原子是相同的，另两类原子也是相同的. 在 C_{6v} 群的对称操作下，因子群表示是二维的，表示矩阵有的是对角的，有的是反对角的，类似于金刚石结构的表 7.2. 因子群可分解为属于 $\Gamma_1+\Gamma_3$. 而晶格振动位移矢量 $\boldsymbol{u}$ 的表示为 Γ_1(沿 z 方向)和 Γ_5(沿 x,y 方向). 因此 Γ 点声子的表示为

$$\begin{aligned}(\Gamma_1+\Gamma_3)\times(\Gamma_1+\Gamma_5)&=\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_5+\Gamma_3\times\Gamma_5\\&=\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_5+\Gamma_6.\end{aligned} \tag{7.4.20}$$

由于一个元胞内有 4 个原子，所以(7.4.20)式的每一个声子表示都有 2 个. 可以证明，其中 1 个 Γ_1 和 1 个 Γ_5 表示属于声学声子，其他都属于光学声子. 与(7.4.18)式比较，可以得到，Γ_1，Γ_5 和 Γ_6 表示的光学声子将对拉曼散射有贡献. 由于没有反演中心，Γ_1 和 Γ_5 表示的光学声子还将对红外吸收有贡献. 而 Γ_3 表示的光学声子对拉曼散射和红外吸收都没有贡献.

Ⅲ－Ⅴ族半导体化合物的纵光学声子(LO)和横光学声子(TO)的频率是不同的. 用拉曼散射方法一般可同时测量到 LO 和

TO 声子的频率. 图 7.12 是几个半导体在 300 K 下拉曼散射频移谱[17]. 两个峰分别对应于 LO 和 TO 声子的散射. 用拉曼散射测得的各种半导体 LO 声子和 TO 声子($q=0$)的频率列于表 7.3.

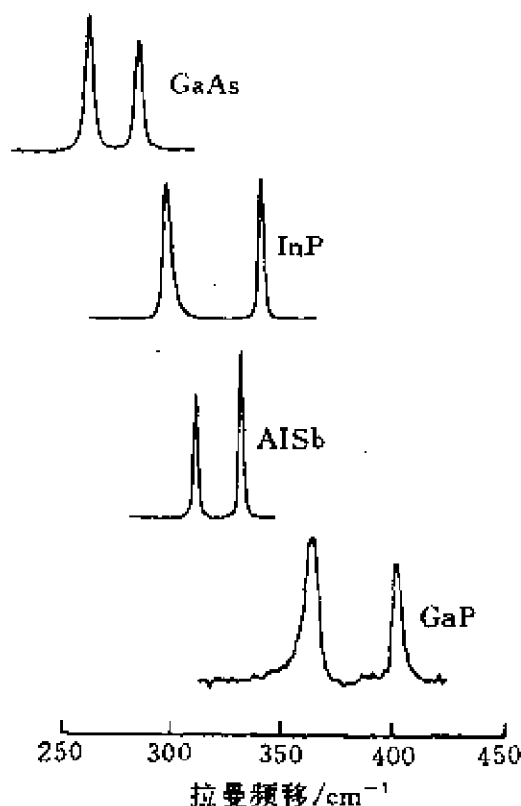


图 7.12　几个半导体在 300 K 下拉曼散射频移谱

表 7.3　一些半导体的 LO 和 TO 声子($q=0$)频率（单位：cm^{-1}）

晶体	Si	Ge	GaP	GaAs	GaSb	AlP	AlAs	AlSb	InP	InAs	InSb
ω_{TO}	520	301	367	269	231	440	361	185	304	219	185
ω_{LO}	520	301	403	292	240	501	404	197	345	243	197

纤锌矿(六角)半导体的情形比较复杂,它的一个元胞内有 4 个原子,除了 3 个声学声子模外,还有 9 个光学声子模. 在 Γ 点,这 9 个光学声子模应该是: Γ_1, $2\Gamma_3$, Γ_5 和 $2\Gamma_6$表示. 在实验上需要采用不同的配置对各个声子模进行指认[18]. 以下以闪锌矿结构为例,说明如何利用实验配置指认声子模. 如果取 $x(y,z)x$ 配置(背

散射)，由于入射光和散射光的偏振方向分别为 y 和 z，由表 7.1 可见，它对应于拉曼张量 Γ_{15} 的第一分量，也就是要求晶格振动的位移矢量沿 x 方向. 另一方面，入射光和散射光分别沿 $+x$ 和 $-x$ 方向，也就是光子动量 $\boldsymbol{k}$ 分别为 $+\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$，沿 x 方向. 由动量守恒，声子动量 $\boldsymbol{q}$ 也是沿 x 方向，等于 $-2\boldsymbol{k}$. 因此声子的振动方向和波矢方向是一致的，是纵光学支. 所以在 $x(y,z)x$ 配置下，只能测得 LO 声子的散射率. 如果取另一个配置 $x(y,z)y$，声子振动方向仍是沿 x 方向，但波矢方向沿 $[\bar{1},1,0]$ 方向，因而同时包含了纵波和横波，能测得由 LO 和 TO 声子引起的散射峰.

拉曼散射的微观量子理论是比较复杂的，因为它是一个三级过程，首先电子吸收一个光子从初态(i)跃迁到一个虚态(j)，然后通过电子-晶格相互作用，放出或者吸收一个声子，电子由(j)跃迁至(k)，最后再放射出一个光子回到初态(i). 这过程的概率，

$$P \propto \sum_{jk} \left| \frac{\langle \mathrm{i}|H_{\mathrm{eR}}|\mathrm{j}\rangle \langle \mathrm{j}|H_{\mathrm{eL}}|\mathrm{k}\rangle \langle \mathrm{k}|H_{\mathrm{eR}}|\mathrm{i}\rangle}{(E_{\mathrm{i}} + \hbar\omega_{\mathrm{R}} - E_{\mathrm{j}})(E_{\mathrm{i}} + \hbar\omega_{\mathrm{R}} - (E_{\mathrm{k}} \pm \hbar\omega_{\mathrm{L}}))} \right|^2, \tag{7.4.21}$$

其中 H_{eR}，H_{eL} 分别为电子-光场和电子-晶格相互作用哈密顿量，$\hbar\omega_{\mathrm{R}}$ 和 $\hbar\omega_{\mathrm{L}}$ 分别为入射光子和声子能量，其中

$$\langle \mathrm{j}|H_{\mathrm{eL}}|k\rangle \propto \langle n \pm 1|Q_{\gamma}|n\rangle = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{\hbar}{2\omega_{\mathrm{L}}}(n+1)}, \\ \sqrt{\dfrac{\hbar}{2\omega_{\mathrm{L}}}n}, \end{cases} \tag{7.4.22}$$

式中“$\pm$”号分别对应于放出和吸收一个声子，也就是对应于 Stokes 和反 Stokes 过程. n 是声子数，在温度 T 下，它由玻色统计分布函数给出，

$$n \propto \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{\mathrm{L}}/k_{\mathrm{B}}T) - 1}. \tag{7.4.23}$$

考虑到声子数的分布，最后得到单声子的散射截面，

$$I = AE_0^2(\omega_R \mp \omega_L)^4\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)^2\frac{\hbar}{2\omega_L}\left(n+\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\right). \tag{7.4.24}$$

与经典理论结果(7.4.8)式比较，发现只是其中的 Q_0^2 换成了因子 $\frac{\hbar}{2\omega_L}\left(n+\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\right)$. 因此 Stokes 峰与反 Stokes 峰强度之比(7.4.13)式变为

$$\frac{I_{\text{Stokes}}}{I_{\text{anti-Stokes}}} = \frac{(\omega_R-\omega_L)^4}{(\omega_R+\omega_L)^4}\ \frac{n+1}{n} = \frac{(\omega_R-\omega_L)^4}{(\omega_R+\omega_L)^4}\ e^{\hbar\omega_L/k_BT}. \tag{7.4.25}$$

当温度 T 趋于零时，$I_{\text{anti-Stokes}}$ 趋于零. 这是由于当温度趋于零时，系统中声子数趋于零(见(7.4.22)式). 散射过程中不可能吸收声子，只可能放出声子. 这就是量子理论和经典理论的主要差别，由图 7.11 示意地表示出来了.

参考文献

[1] Bassani F, Parravicini G P. *Electronic States and Optical Transitions in Solids*. Oxford: Pergamon Press, 1975

[2] Mclean T P. *Progress in Semiconductors*, Vol 5. Ed. Gibson A F, et al. London: Heywood & Company, 1960. 53

[3] Macfarlane G G, Robert V. *Phys. Rev.*, 1955, **98**: 1865

[4] Macfarlane G G, Mclean T P, Quarrington J E, et al. *Proc. Phys. Soc.*, 1958, **71**: 863

[5] Dresselhaus G. *J. Phys. Chem. Solids*, 1956, **1**:14

[6] Baldereschi A, Lipari N C. *Phys. Rev.*, 1971, **B3**: 439

[7] Baldereschi A, Lipari N C. *Phys. Rev.*, 1973, **B8**: 2697

[8] Elliot R J. *Phys. Rev.*, 1957, **108**: 1383

[9] 夏建白，朱邦芬. 半导体超晶格物理. 上海：上海科技出版社，1995

[10] Voos M, Leheny R F, Shah J. *Handbook on Semiconductors*. Vol 2. Ed. Moss T S. Amsterdam: North-Holland, 1980. 329

[11] Henry C H, Nassau K. *Phys. Rev.*, 1970, **B1**: 1628

[12] Ulbrich R. *Phys. Rev.*, 1973, **B8**: 5719

[13] Thomas D G, Gershenzon M, Trumbore F A. *Phys. Rev.*, 1964, **133**: A269
[14] Wong H M, Xia J B, Cheah K W. *Appl. Phys. A*, 1997, **64**: 507
[15] Bruesch P. *Phonons: Theory and Experiments* II. Berlin: Springer-Verlag, 1986
[16] Cardona M. *Light Scattering in Solids* II. Ed. Cardona M, Guntherodt G. Berlin: Springer-Verlag, 1982. 45
[17] Mitra SS, Massa N E. *Handbook on Semiconductors* I. Ed. Paul W. Amsterdam: North-Holland, 1982. 81
[18] Brafman O, Mitra S S. *Phys. Rev.*, 1968, **171**: 931

第八章　半导体的非线性光学性质

8.1 研究动力

大多数信息技术是基于小和高速微电子器件的快速响应上.过去20年间,通过对于发生在ps(10^{-12} s)甚至fs(10^{-15} s)时间标度上的快速微观过程的基础研究,人们希望了解半导体器件的最小极限.一些基本的物理过程,如:动量和能量的弛豫,载流子-载流子散射,谷间和谷内散射,光学声子散射的机制,以及载流子扩散等已经被详尽地研究了.

在半导体微电子器件中,高速和小距离是紧密相关的.只有几十个nm有效长度的晶体管,它的电子渡越时间可以小到一个ps甚至几百个fs.这一事实大大推动了小尺寸电子器件的研究.这种高速器件的发展要求对于在一个极短时间标度上半导体中载流子和声子的各种动力学过程有一个清楚的了解.例如:GaAs的场效应晶体管和异质结双极晶体管的最高可达到速度受到电子在导带内高迁移率和低迁移率区域之间的转移率限制.再如:半导体中的能量弛豫率受到在载流子平衡过程中产生的非平衡声子弛豫率限制.

利用光学方法研究半导体中的各种动力学过程是最直接和方便的.用一个激光脉冲去激发半导体,观察它的光学性质,如吸收系数、荧光强度随时间的变化,就能了解半导体中载流子的各种弛豫过程.但在早期研究者面临的最大挑战是如何得到高的时间分辨率.激发的脉冲宽度越短,时间分辨率就越好.在80年代早期,亚ps级的激光脉冲研制成功使得研究时间分辨率超快过程成为可能.但是传统的高速电子装置不能用来测量超快的光学过程,因

为它的响应时间比脉冲本身慢几个数量级. 因而发展了一系列的超快光学信号的诊断技术,如：泵-探束技术、条纹相机、光学 Kerr 门、上转换门等.

当一个激光脉冲照射到半导体上时,电子由价带跃迁到导带,在导带和价带中瞬态地产生了许多电子和空穴. 过程初期,激发能量完全转移给载流子,导致了非平衡载流子密度的产生,它们具有特定的动量和高的载流子温度. 当系统趋于平衡时,发生了动量和能量的弛豫(详见 8.4 节),其中通过了多种的散射和动力学过程,它们的特征时间见表 8.1[1].

表 8.1　半导体中的基本过程

微观过程	特征时间(s)
载流子-载流子散射	10^{-15}～10^{-12}
谷间散射	$\geqslant 10^{-14}$
谷内散射	10^{-13}
载流子-光学声子热化	$\geqslant 10^{-12}$
光学声子-声学声子相互作用	10^{-11}
载流子扩散(0.1 μm)	10^{-11}
俄歇复合(载流子密度 10^{20} cm^{-3})	10^{-10}
辐射复合	$\geqslant 10^{-9}$
晶格热扩散(1 μm)	10^{-8}

除了时间过程以外,激光脉冲在半导体中产生了大量的载流子,从而引起多体效应,直接影响半导体的光学性质. 半导体光学性质不再是线性的,而是非线性的,如：激子屏蔽、带隙重整化等. 半导体非线性光学性质可分为以下几类：(1) 光频率远离共振频率,载流子被激发到虚态,过程是无耗散的,响应速度在 fs 量级. 如：二次、三次谐波的产生,光学 Kerr 效应,二次光学 Stark 效应,光学相共轭及光子回声等. (2) 光频率接近共振频率,载流子在能带之间跃迁,过程是耗散的,响应速度受到杂质散射限制. 如：饱和吸收引起的非线性折射率,受激 Raman 散射等. (3) 与电荷分离有关的光学非线性. 如量子阱中的电光效应,吸收和折射随外加

电场变化.

为了更好地理解半导体的非线性光学性质，我们先考虑一个二能级系统.

8.2 二能级系统在外场下的动力学性质

假设一个二能级系统，例如原子的基态和激发态，电子自旋的二重态等，电子在这二能级上的占据概率分别是 C_1 和 C_2（1 和 2 分别表示基态和激发态）. 因此可以用一个二分量的函数来表征这个态，

$$\psi = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |C_1|\mathrm{e}^{i\gamma_1} \\ |C_2|\mathrm{e}^{i\gamma_2} \end{pmatrix}, \tag{8.2.1}$$

其中 $|C_1|$ 和 $|C_2|$ 是振幅，γ_1 和 γ_2 是相角. 由 ψ 的归一化条件，得到

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1. \tag{8.2.2}$$

此外，系统的物理性质只与相角之差 $\gamma_1 - \gamma_2$ 有关，因此为了表征这个态，只需要两个独立参量（实数）.

为了避免相位的任意性，通常引入一个等价的密度矩阵来表征这个态，

$$\rho = \begin{pmatrix} |C_1|^2 & C_1 C_2^* \\ C_1^* C_2 & |C_2|^2 \end{pmatrix}. \tag{8.2.3}$$

归一化条件（8.2.2）式要求

$$\mathrm{tr}\,\rho = 1 \tag{8.2.4}$$

tr 称为矩阵的“迹”（trace），是对角矩阵元之和.

利用密度矩阵 ρ，任何一个物理量 A 的期望值可以表示为

$$\langle A \rangle = \mathrm{tr}(\rho A) = \mathrm{tr}(A\rho), \tag{8.2.5}$$

其中括弧中的 A 也是一个矩阵，它的矩阵元

$$A_{ij} = \langle i | A | j \rangle, \quad i, j = 1, 2. \tag{8.2.6}$$

因此

$$\langle A\rangle=\psi^+A\psi=(C_1^* \quad C_2^*)\begin{pmatrix}A_{11} & A_{12}\\ A_{21} & A_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1\\ C_2\end{pmatrix}$$

$$=|C_1|^2A_{11}+C_1C_2^*A_{21}+C_1^*C_2A_{12}+|C_2|^2A_{22}, \qquad (8.2.7)$$

就可以写成(8.2.5)式.

密度矩阵 ρ 还可以写成，

$$\rho=\psi\psi^+=\begin{pmatrix}C_1\\ C_2\end{pmatrix}(C_1^* \quad C_2^*). \qquad (8.2.8)$$

这里利用了广义的矩阵乘法. 利用 ψ 的运动方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi, \qquad (8.2.9)$$

其中 H 是一个2×2的矩阵哈密顿量，可以得到密度矩阵的运动方程

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\psi}{\partial t}\psi^+ +\psi\frac{\partial\psi^+}{\partial t}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(H\psi\psi^+ -\psi\psi^+H),$$

或者

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=H\rho-\rho H=[H,\rho]. \qquad (8.2.10)$$

利用(8.2.5)和(8.2.10)式可以证明，任意物理量 A 期望值的运动方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\langle A\rangle}{\mathrm{d}t}=\langle AH-HA\rangle+\mathrm{i}\hbar\left\langle\frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle. \qquad (8.2.11)$$

引入密度矩阵的目的不是为了研究单个的二能级系统，而是为了研究由许多相同的二能级系统组成的统计系综. 对这个系综定义平均密度矩阵

$$\bar{\rho}=\frac{1}{N}\sum_{r=1}^{N}\rho_r, \qquad (8.2.12)$$

其中 ρ_r 是第 r 个系统的密度矩阵，N 是系统的总数. 物理量 A 的系综平均的期望值$\overline{A}$就可以用 $\bar{\rho}$ 表示，

$$\langle\overline{A}\rangle=\frac{1}{N}\sum_{r=1}^{N}\langle A\rangle_r=\frac{1}{N}\sum_{r=1}^{N}\mathrm{Tr}(\rho_rA)=\mathrm{Tr}(\rho A). \quad (8.2.13)$$

平均密度矩阵 $\bar{\rho}$ 与单个系统密度矩阵 ρ 一样满足归一化条件(8.2.4)式,但是与 ρ 有一个本质的差别,体现在非对角项上. 由(8.2.3)式可见,非对角项 $C_1C_2^*$ 主要表征系统中两个态的相角差 $\gamma_1-\gamma_2$. 如果系综中所有系统的相角差都相同,则 $\bar{\rho}$ 与 ρ 的非对角项相等,系综称为完全相干的. 如果系综中各个系统的相角差是无规分布的,平均的结果,$\bar{\rho}$ 的非对角项为零,这时系综称为完全不相干的. 如果介于两者之间,则系综称为部分相干的. 下面我们将讨论相干情况下的动力学($\bar{\rho}=\rho$).

系统的哈密顿量可以写为

$$H = H_0 + H_1 + H_R, \tag{8.2.14}$$

其中 H_0是没有外场作用下的哈密顿量,H_1 是系统与外场相互作用的哈密顿量,H_R 代表各种弛豫过程的哈密顿量,它们使系统回到热平衡状态. 当没有外场作用时,系统的波函数可以写为

$$\psi = \begin{pmatrix} a\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1t/\hbar} \\ b\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_2t/\hbar} \end{pmatrix}, \tag{8.2.15}$$

其中 E_1和 E_2分别为基态和激发态的本征能量. 因此密度矩阵

$$\rho = \begin{vmatrix} |a|^2 & ab^*\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_0t} \\ a^*b\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0t} & |b|^2 \end{vmatrix}, \tag{8.2.16}$$

其中 $\omega_0=(E_2-E_1)/\hbar$.

假设外加光场是一个频率为 ω 的准单色电磁波,它的电场为

$$\boldsymbol{E}(t) = \frac{1}{2}[E(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + E^*(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}]\boldsymbol{e}, \tag{8.2.17}$$

其中 $\boldsymbol{e}$ 是电场偏振方向的单位矢量. 于是系统-电场相互作用哈密顿量为

$$H_1(t) = \begin{vmatrix} \delta E_1 & -e\boldsymbol{r}_{12}\cdot\boldsymbol{E}(t) \\ -e\boldsymbol{r}_{21}\cdot\boldsymbol{E}(t) & \delta E_2 \end{vmatrix}, \tag{8.2.18}$$

其中 δE_1,δE_2为外场引起的能量位移,暂时我们先忽略它们,取为零. $\boldsymbol{r}_{12}$是能级1和2之间的电偶极矩阵元. 由运动方程(8.2.10)可以得到密度矩阵各矩阵元的方程

$$
\begin{cases}
\mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}\rho_{11}}{\mathrm{d}t} = -e(\rho_{21}\boldsymbol{r}_{12}-\rho_{12}\boldsymbol{r}_{21})\cdot\boldsymbol{E}(t)+[H_{\mathrm{R}},\rho]_{11}, \\
\mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}\rho_{12}}{\mathrm{d}t} = -\rho_{12}\hbar\omega_0 - e(\rho_{22}-\rho_{11})\boldsymbol{r}_{12}\cdot\boldsymbol{E}(t)+[H_{\mathrm{R}},\rho]_{12}, \\
\mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}\rho_{22}}{\mathrm{d}t} = e(\rho_{21}\boldsymbol{r}_{12}-\rho_{12}\boldsymbol{r}_{21})\cdot\boldsymbol{E}(t)+[H_{\mathrm{R}},\rho]_{22}.
\end{cases}
\tag{8.2.19}
$$

因为 $\rho_{21}=\rho_{12}^*$，所有 ρ_{21}的方程可以由 ρ_{12}的方程取复共轭得到. 将(8.2.17)式代入方程(8.2.19)，假定光波是线偏振的，则 $E(t)$是实数. 假设微扰哈密顿量 H_{I} 和 H_{R} 是个小量，则在方程(8.2.19)右端中的 ρ 可以用无外场下的密度矩阵(8.2.16)式代替. 由(8.2.16)式可见，ρ_{12}和 ρ_{21}分别具有 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_0 t}$和 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t}$的因子，而 $E(t)$中具有 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$和 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$的因子. 在最后的方程中我们将忽略指数因子中$(\omega_0+\omega)$的项，而只保留$(\omega_0-\omega)$的项. 因为后者能反映 ω 趋于 ω_0 时的系统的共振性质，而前者则不能. 这个近似称为旋转波近似. 令 $\Delta=\omega_0-\omega$，它代表入射光场的失谐度. 经过简单的推导，最后得到

$$
\begin{cases}
\dfrac{\mathrm{d}\rho_{11}}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\mathrm{i}}{2}(\rho_{21}^{\omega}-\rho_{12}^{\omega})\beta(t)-\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}[H_{\mathrm{R}},\rho]_{11}, \\
\dfrac{\mathrm{d}\rho_{12}^{\omega}}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\Delta\rho_{12}^{\omega}+\dfrac{\mathrm{i}}{2}(\rho_{22}^{\omega}-\rho_{11}^{\omega})\beta(t)-\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}[H_{\mathrm{R}},\rho]_{12}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}, \\
\dfrac{\mathrm{d}\rho_{22}}{\mathrm{d}t} = -\dfrac{\mathrm{i}}{2}(\rho_{21}^{\omega}-\rho_{12}^{\omega})\beta(t)-\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}[H_{\mathrm{R}},\rho]_{22},
\end{cases}
\tag{8.2.20}
$$

其中

$$
\rho_{12}^{\omega} = \rho_{12}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} = ab^*\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Delta t}, \tag{8.2.21}
$$

$$
\beta(t) = e\boldsymbol{r}_{12}\cdot\boldsymbol{e}E(t)/\hbar. \tag{8.2.22}
$$

(8.2.22)式称为 Rabi 跳跃频率，它的物理意义将在下面解释.

令

$$\begin{cases} u = \rho_{21}^{\omega} + \rho_{12}^{\omega}, \\ v = \mathrm{i}(\rho_{21}^{\omega} - \rho_{12}^{\omega}), \\ w = \rho_{22} - \rho_{11}, \end{cases} \tag{8.2.23}$$

并将(8.2.20)式中与 H_R 有关的项用两个弛豫时间 T_1和 T_2表示，有

$$\begin{cases} [H_R, \rho]_{11} = \mathrm{i}\hbar(\rho_{11}^0 - \rho_{11})/T_1, \\ [H_R, \rho]_{12} = -\mathrm{i}\hbar\rho_{12}/T_2, \\ [H_R, \rho]_{22} = \mathrm{i}\hbar(\rho_{22}^0 - \rho_{22})/T_1, \\ [H_R, \rho]_{21} = -\mathrm{i}\hbar\rho_{21}/T_2. \end{cases} \tag{8.2.24}$$

由于 ρ_{11}，ρ_{22}代表在1和2态上电子的布居数，ρ_{11}^0，ρ_{22}^0代表在平衡态时电子的布居数，T_1是系统达到平衡的弛豫时间. ρ_{12}和 ρ_{21}与系统的相位有关，T_2代表了系统的“退相”时间. 通常 $T_1 \gg T_2$. 将(8.2.23)和(8.2.24)式代入(8.2.20)式，就得到 u，v，w 的方程

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = -\Delta v - \dfrac{u}{T_2}, \\ \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \Delta u + \beta(t)w - \dfrac{v}{T_2}, \\ \dfrac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t} = -\beta(t)v - \dfrac{w - w_0}{T_1}. \end{cases} \tag{8.2.25}$$

(8.2.25)式具有特别简单的形式，是布洛赫在1946年得到的[3]，称为布洛赫方程.

由(8.2.23)式，w 的物理意义是清楚的，它代表了系统的布居数反转的大小. 在平衡时，$\rho_{11}=1$，$\rho_{22}=0$，因此 $w_0=-1$. u 和 v 的物理意义不太明显，可以证明 $(u-\mathrm{i}v)$ 代表了系统极化度(polarization)的大小. 单位体积内包含 N 个二能级原子系统的极化度

$$\boldsymbol{P}(t) = N\langle e\boldsymbol{r}\rangle = N\mathrm{tr}(\rho e\boldsymbol{r}) = Ne(\rho_{12}\boldsymbol{r}_{21} + \rho_{21}\boldsymbol{r}_{12}). \tag{8.2.26}$$

由(8.2.23)和(8.2.21)式

$$
\begin{cases}
u - \mathrm{i}v = 2\rho_{21}^{\omega} = 2\rho_{21}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}, \\
u + \mathrm{i}v = 2\rho_{12}^{\omega} = 2\rho_{12}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}.
\end{cases}
\tag{8.2.27}
$$

将(8.2.27)式代入(8.2.26)式，得到

$$
\boldsymbol{P}(t) = \frac{N}{2}[(u - \mathrm{i}v)e\boldsymbol{r}_{12}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{c.c.}], \tag{8.2.28}
$$

其中 c.c. 表示是前一项的复共轭.

极化度与极化率(susceptibility)χ 成正比，它是一个复数. 实部 u 是色散分量，虚部 v 是吸收分量. 如果系综是完全不相干的，则平均密度矩阵的非对角项 u 和 v 为零，系综的宏观极化度为零.

下面对布洛赫方程作一些讨论. 最简单的是稳态情况，也就是在时刻 $t=0$ 开始，对系统加上一个稳定的光场，这时 Rabi 频率((8.2.22)式)是一个常数，不随时间变化. 将(8.2.25)式中方程左端对时间微商项取为零，则可以求得

$$
\begin{cases}
u - \mathrm{i}v = -\dfrac{\beta w}{\Delta - \mathrm{i}/T_2}, \\
w = \dfrac{w_0[1 + (\Delta T_2)^2]}{1 + (\Delta T_2)^2 + \beta^2 T_1 T_2}.
\end{cases}
\tag{8.2.29}
$$

由(8.2.29)式可见，当光的强度很小时，$w \geqslant w_0 = -1$，系统基本上处于平衡状态. 当光强逐渐增大时，w 逐渐增大趋于零，说明激发态上电子占据数比例增大，但是永远不可能超过基态上的电子占据数. 因此在稳态条件下，永远不可能实现粒子数反转.

极化度 $P(t)$ 与极化率 χ，介电函数 ε 之间的关系为

$$
\begin{cases}
P(\omega,t) = \varepsilon_0 \chi(\omega,E) E(\omega,t), \\
\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega,E) = (n + \mathrm{i}\kappa)^2,
\end{cases}
\tag{8.2.30}
$$

其中 n,κ 是折射率的实部和虚部. 由(8.2.29)式可见，由于 w 表示式分母中有 β^2 项，也就是 E^2 项的存在，随着光强的增加，体系的极化率和折射率将变成与光强有关，也就是具有非线性性质.

由(8.2.28)，(8.2.29)和(8.2.30)式可得到

$$\chi(\omega,E) = -\frac{Ne^2|\boldsymbol{r}_{12}\cdot\boldsymbol{e}|^2 w_0 T_2(\Delta T_2 + \mathrm{i})}{\varepsilon_0 \hbar[1 + (\Delta T_2)^2 + \beta^2 T_2 T_1]}. \quad (8.2.31)$$

由于跃迁饱和所产生的功率加宽的线宽为

$$\delta\omega_0 = \frac{\sqrt{1+\beta^2 T_1 T_2}}{T_2}. \quad (8.2.32)$$

光强 I 与电场 E 的关系为

$$I = \frac{1}{2}\varepsilon_0 cn(\omega)E^2. \quad (8.2.33)$$

定义饱和光强 I_{sat} 为使 $w=w_0/2$ 的光强. 由(8.2.29)式得到

$$\frac{I}{I_{\mathrm{sat}}} = \frac{\beta^2 T_1 T_2}{1+(\Delta T_2)^2}. \quad (8.2.34)$$

因此(8.2.31)式可写为

$$\chi(\omega,E) = \frac{\chi_0(\omega)}{1+I/I_{\mathrm{sat}}}, \quad (8.2.35)$$

其中 $\chi_0(\omega)$ 是线性极化率. 图 8.1 是 χ 的实部和虚部作为 Δ 的函数随 I/I_{sat} 的变化[2]. 由图可见,随着 I/I_{sat} 由 0 增加至 10,$\mathrm{Re}\chi$ 和 $\mathrm{Im}\chi$ 随之变化. 值得注意的是,由(8.2.30)式,$\mathrm{Re}\chi$ 的变化是与折射率 n 相联系的. 当 $\Delta>0, \Delta n<0$;$\Delta<0, \Delta n>0$. 利用这一性质,当一个强激光束打在一个材料上时,由于激光束中心和边缘处强度变化,Δn 也随之变化,自然形成透镜,产生自聚焦或者自发散的现象.

如果光是一个脉冲光束,则需要考虑 u,v,w 随时间的变化. 为了解布洛赫方程(8.2.25),类似于电子自旋共振的运动方程,我们利用一个矢量模型. 定义一对矢量 $\boldsymbol{R}=(u,v,w)$ 和 $\boldsymbol{\Omega}=(-\beta(t),0,\Delta)$,则布洛赫方程可写成一个矢量方程

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{R}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\Omega}\times\boldsymbol{R} + (\text{弛豫项}). \quad (8.2.36)$$

如果不考虑弛豫项,则以上方程类似于经典力学中陀螺运动方程,陀螺尖 $\boldsymbol{R}$ 将绕着 Ω 作进动,进动的角频率为 $\boldsymbol{\Omega}$. Ω 称为赝场矢量.

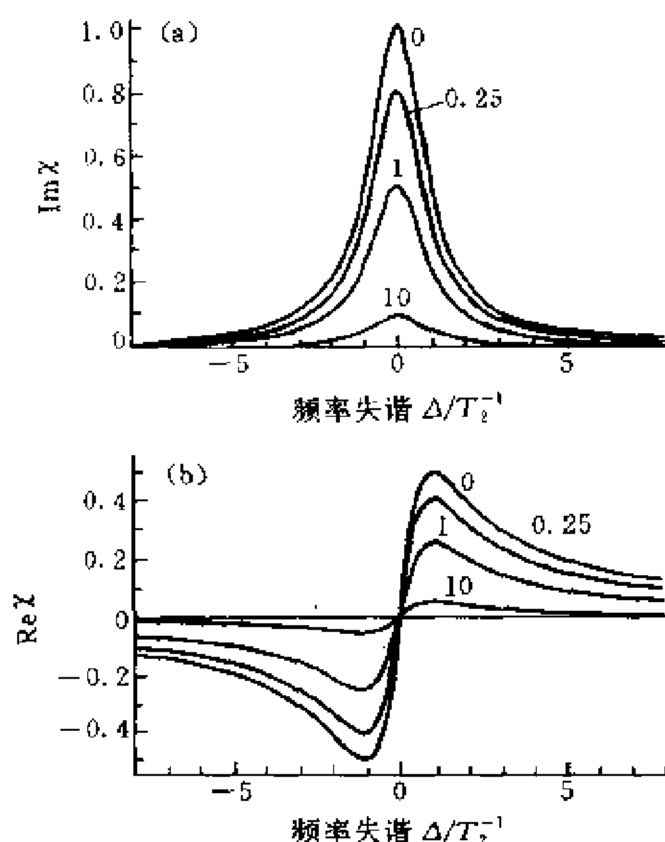


图 8.1 稳态条件下，极化率的虚部和实部作为 Δ 的函数随 I/I_{sat} 的变化，图中的数字是 I/I_{sat} 值

如果光脉冲持续时间 τ_p 远小于弛豫时间 T_1 和 T_2，则在 $0<t<\tau_p$ 的时间间隔内，可忽略弛豫项. $\boldsymbol{R}$ 的运动就如图 8.2 所示[2]. 图8.2(a)是光频率 ω 不等于 ω_0，也就是偏离共振的情形. 这时 $\boldsymbol{\Omega}$ 是一个在 (u,w) 平面内的矢量，分量为 $-\beta$ 和 $\Delta(<0)$. 初始时 $(t=0)$，$\boldsymbol{R}=-\boldsymbol{w}$，代表处于平衡状态. 当 $t>0$ 时，$\boldsymbol{R}$ 就要绕着 $\boldsymbol{\Omega}$ 作进动，如图所示. 进动的角频率

$$\Omega(t)=\mathrm{sgn}(\Delta)\,|\Omega|=\mathrm{sgn}(\Delta)\sqrt{\beta^2(t)+\Delta^2},\quad(8.2.37)$$

其中 $\beta(t)$ 表示脉冲振幅随时间的变化. 如果是方形脉冲，则 β 是个常数. 图 8.2(b)是共振的情形，也就是 $\omega=\omega_0$，$\Delta=0$. 这时 Ω 是一个沿 $-\boldsymbol{u}$ 方向的矢量，$\boldsymbol{R}$ 将在 (v,w) 平面内作圆周运动，它的转动角频率就是 $\beta(t)$. 当 $\boldsymbol{R}$ 转动由下半周 $w<0$ 进入上半周 $w>0$，

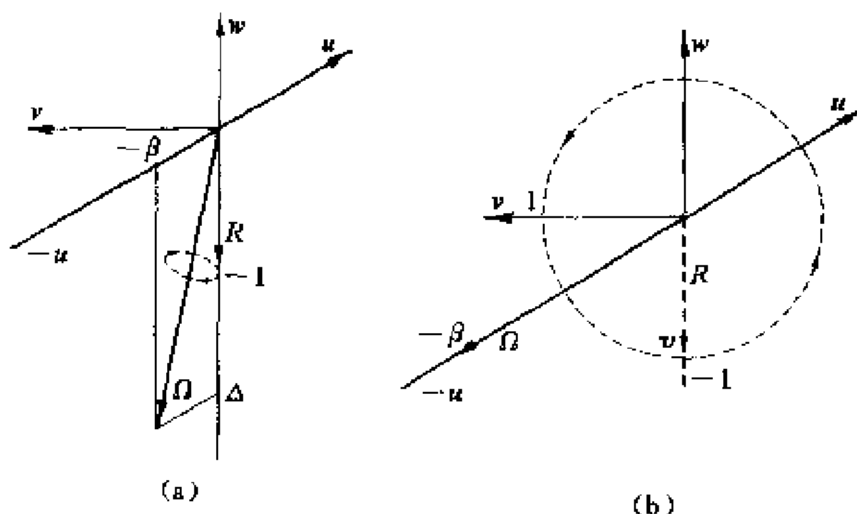


图8.2 不存在弛豫时，$\boldsymbol{R}$ 的进动

(a) 偏离共振，$\Delta \neq 0$；(b) 共振，$\Delta = 0$

说明达到了粒子数反转. 因此粒子数反转只能在瞬态条件下才能达到. 在 $\boldsymbol{R}$ 旋转一周的过程中，系统经历了由光场吸收能量再将能量还给光场的一个周期，因此 β 的物理意义就是系统-光场交换能量的频率，称为 Rabi Flopping 频率.

在瞬态区，还有一种特殊情况，就是光脉冲强度不是常数，而是从 $t=0$ 开始逐渐增加的，并且增加的速率比 $\boldsymbol{R}$ 进动的频率低. 这时光强是绝热加上的，我们称绝热跟随区. $\boldsymbol{R}$ 的进动情况如图 8.3 所示[2]. 从 $t=0$ 开始，随着 β(电场 E)增加，Ω 逐渐由 $-\boldsymbol{w}$ 方向向 $-\boldsymbol{u}$ 方向移动，$\boldsymbol{R}$ 以一个很小的锥角绕 Ω 进动，并且随着 Ω 一起运动，由图中箭头所示. 这个过程中，

$$\begin{cases} v = 0, \\ u = -\operatorname{sgn}(w)\operatorname{sgn}(\Delta)\beta/\sqrt{\beta^2+\Delta^2}. \end{cases} \tag{8.2.38}$$

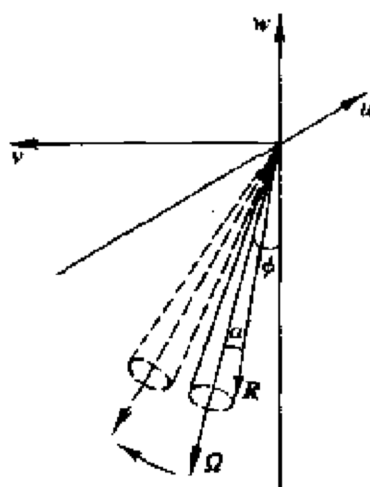


图 8.3 绝热跟随区，$\boldsymbol{R}$ 随 Ω 的进动情况

由(8.2.28)和(8.2.30)式可得到极化

率

$$\chi(\omega,E) = -\operatorname{sgn}(w)\operatorname{sgn}(\Delta)\frac{Ne^2|\boldsymbol{r}_{12}\cdot\boldsymbol{e}|^2}{\varepsilon_0\sqrt{(\hbar\Delta^2)+[e|\boldsymbol{r}_{12}\cdot\boldsymbol{e}|E(t)]^2}}. \tag{8.2.39}$$

它是一个实数，并且与电场有关，也将影响折射率 n 的变化.

当光脉冲过去以后，由于弛豫过程，系统将回到它的平衡状态 $w=-1$. 由于一般情况下，$T_1 \gg T_2$，T_2 是 u,v 的弛豫时间，T_1 是 w 的弛豫时间. 在 u,v,w 的空间图（图 8.2.8.3）中，$\boldsymbol{R}$ 先在时间 T_2 内弛豫到 w 轴上，然后再在时间 T_1 内，弛豫到 $w=-1$ 点上. 在弛豫过程中，由于 $\beta=0$，因此 $\boldsymbol{\Omega}=\Delta\boldsymbol{w}$，$\boldsymbol{R}$ 将绕 w 轴作进动. 进动角频率是 Δ，如果 $\Delta T_2 \ll 1$，则进动比弛豫慢，$\Delta T_2 > 1$，则一边进动，一边弛豫.

以上讨论的是均匀展宽的情形. 在固体里，由于杂质、缺陷的存在，各个二能级系统的能级差不完全相等，而是在一个中心频率附近有一个分布，分布宽度称为非均匀线宽 $\delta\omega_1$. 图 8.4 是在非均匀线宽很大的情形下，吸收系数随着频率为 ω 的光强 I/I_{sat} 的变化. 其中 $\Delta/\delta\omega_1=0.6$，横坐标是 $\Delta'/\delta\omega_1$，探测束频率失谐 $\Delta'=\omega_0-\omega'$，ω' 是探测束的频率. 由图可见，随着光强的增加，在泵束频率

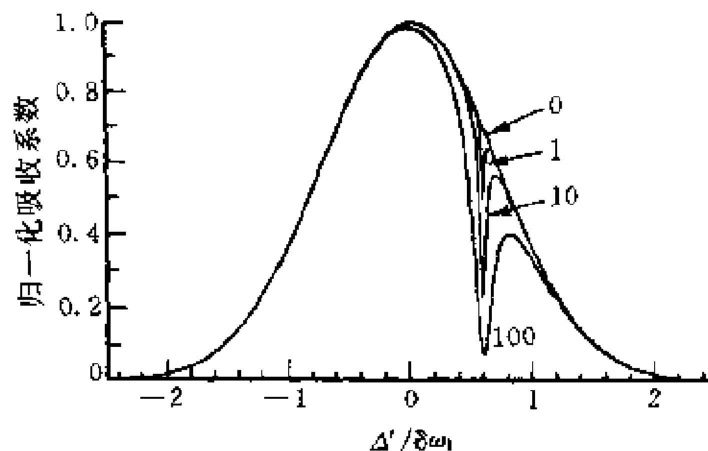


图 8.4　非均匀线宽很大，吸收系数随着频率为 ω 的泵束光强 I/I_{sat} 的变化

处，吸收系数会出现一个宽度为功率线宽的"孔". 这一现象称为谱烧孔现象. 这是由于系综中 $\omega_0 \approx \omega$ 的那部分二能级系统吸收饱和所引起的.

以上的二能级系统动力学理论只讨论一个外加场的情形. 这一理论可以推广到有多个光场(束)的情形，用以讨论四波混频等现象. 读者可参阅有关书籍，例如参考文献[2].

8.3 半导体中的非线性光学现象[4]

半导体比二能级系统要复杂，能级变成了能带，基态是价带，激发态是导带. 二能级系统之间假设没有相互作用，而在半导体中，被激发的载流子之间存在着很强的库仑相互作用. 因此虽然由二能级系统得到的一些基本原理和现象也适用于半导体，但半导体还有它自己的特点. 下面分别讨论稳态和瞬态过程.

8.3.1 稳态过程

在强光照射下，半导体的激子吸收线或者带边吸收都会发生饱和现象，引起吸收系数和折射率的改变. 吸收饱和的原因则比二能级系统要复杂. 图 8.5 是一个典型的半导体激子吸收线在强光照射下由 1 变至 2，以及相应的吸收系数和折射率随光子能量的变化[4]. E_g 是能隙，E_B 是激子束缚能. 由图可见，它与图 8.1 是相似的.

激子峰消失的原因是由于在强激发下，半导体中产生许多自由电子，这些电子形成等离子体，产生一种新的屏蔽作用，称为等离子屏蔽. 假定电子的平均密度为 n_0. 如果在某一处($\boldsymbol{r}=0$)有一个试验电荷 $-e\delta(\boldsymbol{r})$，它将在周围引起电子密度的重新分布，求解泊松方程，得到屏蔽库仑势为

$$V_s(\boldsymbol{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon_0 r}e^{-Kr}. \tag{8.3.1}$$

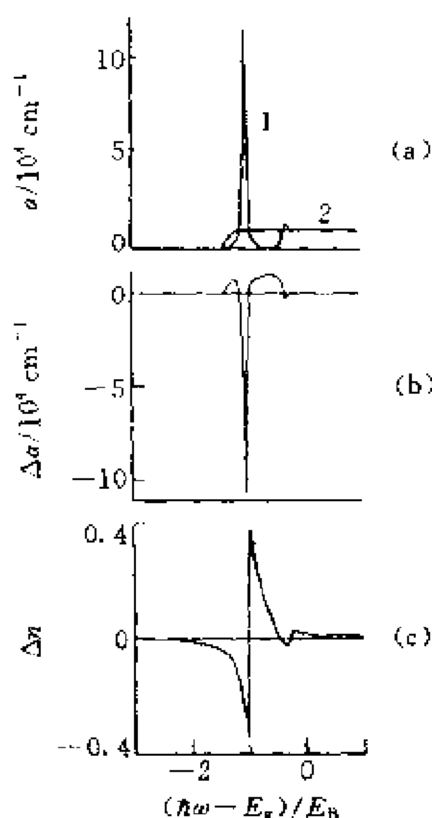


图 8.5 半导体激子吸收峰在强光照射下的变化，吸收系数和折射率的改变量

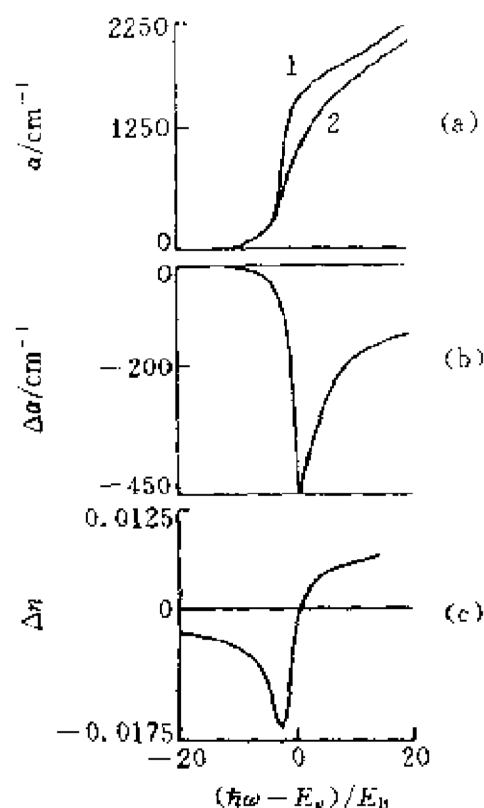


图 8.6 InSb 的带边吸收谱在强光照射下的变化，吸收系数和折射率的变化

这屏蔽势又称为汤川(Yukawa)势，是他在研究原子核内相互作用时提出的. 在(8.3.1)式中，K 称为屏蔽常数，只有当距离 r 大于 $1/K$ 时屏蔽才起作用，因而是一种长程屏蔽作用. 由于等离子体屏蔽减弱了电子，空穴间的有效库仑相互作用，造成了激子电离，激子束缚态不再存在，激子峰消失. 图 8.5 中的 Δn 是由 $\Delta\alpha$ 利用 Kramers-Kronig 关系计算得到的.

图 8.6 是 InSb 的带边吸收谱随光强的变化，以及吸收系数和折射率的改变[4]. 由图可见，随着光强增加(1→2)，吸收峰向高能方向位移，在高于带隙 E_g 的能量处，有一个 $\Delta\alpha$ 的负峰，相应地 Δn 符号改变. 这个吸收的饱和是由能带填充引起的. 电子和空穴都是费米子，遵从泡利不相容原理，在一个量子态上只能填充一个电子(或空穴). 在强光激发下，导带中产生了大量电子，价带中产生了

大量空穴，它们将从导带底(或价带顶)开始填充量子态，从而阻止了以后电子由价带到导带的激发. 考虑电子，假定电子能带是抛物的，具有有效质量 m^*. 单位 $\boldsymbol{k}$ 空间中量子态数目为 $V/(2\pi)^3$，V 是体积. 在 $\boldsymbol{k}$ 空间中，一个半径为 k_F 的球中的量子态数目为

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3}\pi k_F^3. \tag{8.3.2}$$

考虑正、负自旋，每个量子态可以填充两个电子. 在强光激发下，如果激发的电子密度为 n_e，则由(8.3.2)式可求得 k_F，以及相应的化学势

$$\mu_e = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*}(3\pi^2 n_e)^{3/2}. \tag{8.3.3}$$

类似地可以求得空穴的化学势 μ_h. 注意，这时 $\mu_e \neq \mu_h$，不像在平衡时有一个统一的化学势. 由泡利不相容原理，电子由价带至导带或者由导带至价带的跃迁概率依赖于能带的填充情况，

$$\begin{cases} P_{v\to c} \propto (1 - f_h)(1 - f_e), \\ P_{c\to v} \propto f_e f_h, \end{cases} \tag{8.3.4}$$

其中 f_e 和 f_h 分别是电子和空穴的分布函数，

$$f_{e,h} = \frac{1}{\exp[(\epsilon_{e,h} - \mu_{e,h})/k_B T] + 1}. \tag{8.3.5}$$

ϵ_e 和 ϵ_h 分别是电子和空穴相对于带边的能量. 纯吸收概率

$$P_{ab} = P_{v\to c} - P_{c\to v} \propto 1 - f_e - f_h. \tag{8.3.6}$$

这称为能带填充因子(用 f 表示)，相当于上一节中的 $-w$. 当 f_e 和 f_h 都等于 0 时，$f=1$，相当于线性吸收. 当 f_e，f_h 逐渐增加至 1/2 时，$f=0$，这时不发生吸收，材料变成透明的，称为“漂白”(bleaching). 当 f_e，f_h 再继续增加，$f_e+f_h>1$，$f<0$ (也就是 $w>0$)，达到了粒子数反转，就会产生光增益. 前面已经证明，这在稳态条件下是不会达到的.

半导体中还有一个特殊现象就是带隙重整化. 由于相同载流

子(例如电子)之间的交换相互作用和库仑相互作用,使得电子和空穴在它们各自带中的能量降低,带隙减小,这称为带隙重整化.带隙重整化要用到多体理论.从物理上讲,交换相互作用来源于泡利不相容理论,在一个地点发现具有相同量子数的两个费米子的概率为零.因此每个费米子周围都被一个区域包围着,在这区域中存在另一个全同费米子的概率非常小,这个区域称为"交换空穴".类似地,由于库仑相互作用,每一个粒子周围还存在一个排斥同类粒子的"库仑空穴".这两种空穴都导致了总能量的降低,图 8.7 是计算的 GaAs 带隙重整化作为量纲为一载流子间距 r_s 的函数[4],纵坐标是 $(E_g'-E_g)/E_B$,其中 E_g' 是重整化后的带隙,E_B 是激子结合能.由图可见,带隙重整化由屏蔽交换和库仑空穴两部分贡献,在低载流子浓度(r_s 大),主要由库仑空穴贡献,在高浓度(r_s 小),两部分都有贡献.

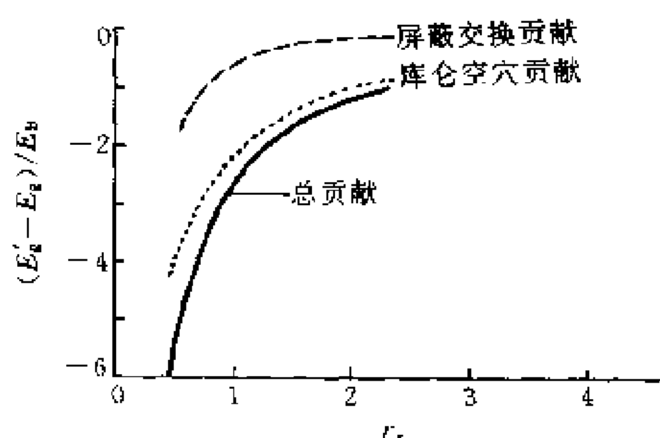


图 8.7 GaAs 重整化带隙作为量纲为一载流子间距 r_s 的函数

由于带隙重整化和能带填充效应的共同作用,使得有可能发生光增益.图 8.8 是计算的 CdS 在 $T=30$ K 时的吸收光谱[4],曲线 1 和 2 分别对应于低和高的载流子浓度.重整化能隙 $(E_g'-E_g)/E_B$ 应小于 -2,在图的左端以外.由图可见,由于带隙重整化,出现了 $\Delta\alpha>0$,也就是光增益区域.

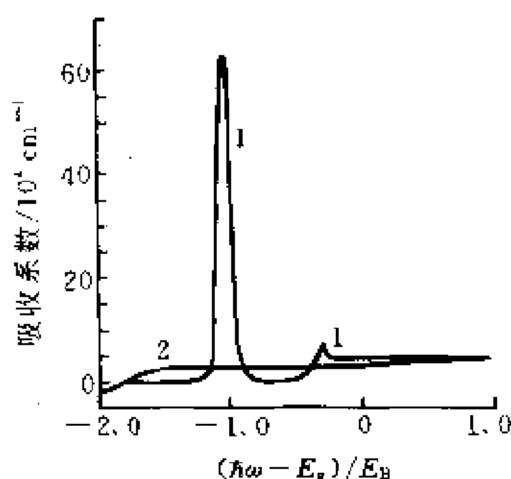


图 8.8 计算的 CdS 在 30 K 下的吸收光谱

曲线 1 和 2 分别对应于低和高的载流子浓度

8.3.2 瞬态过程

强的激光脉冲束在半导体中产生了大量的电子和空穴以后，它们的动力学过程大致可分成三个阶段：第一阶段为无碰撞或相干阶段.这阶段内，电子和空穴都独立地与激发光场相互作用，光场与电子和空穴之间产生了一个相干的耦合振荡，导致材料极化度的振荡，类似于二能级系统中的 Rabi 摇摆.第二阶段为相位弛豫阶段，又称退相(dephase)弛豫.这阶段内，电子和空穴都失去了它们的相位相干性，类似于二能级系统的 T_2 弛豫.但是它们都仍局域在各自的 $\boldsymbol{k}$ 空间上，处于非平衡状态，阻止了进一步的吸收，造成了吸收光谱上的"烧孔".第三阶段为准热平衡弛豫阶段.这阶段内由于电子-电子，或者空穴-空穴库仑相互作用，以及载流子与声子的相互作用，使电子和空穴各自分布在能带的底部，形成准平衡状态，造成了能带的填充.由于这过程是在一个能带(指导带或价带)进行，因此没有二能级系统的过程可类比.在导带内，可能发生Γ-X，Γ-L 谷的散射，在价带内，可能发生重-轻空穴带，重空穴-自旋分裂带空穴之间的散射.

研究半导体的非线性光学性质要用到半导体的布洛赫方程，它与二能级系统的布洛赫方程(8.2.25)的性质是相同的，但是有

区别，它需要对导带和价带中不同的波矢 $\boldsymbol{k}$ 定义，由于载流子的存在，除了外场以外，还要考虑激发的电子-空穴产生的内极化场. 考虑这些因素以后，半导体布洛赫方程写为[5]

$$\begin{cases}\dfrac{\partial P_k}{\partial t} = -\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_{ek}+E_{hk})P_k - \mathrm{i}(f_{ek}+f_{hk}-1)\omega_{Rk} + \left.\dfrac{\partial P_k}{\partial t}\right|_{col}, \\ \dfrac{\partial f_{ek}}{\partial t} = -2\mathrm{Im}(\omega_{Rk}P_k^*) + \left.\dfrac{\partial f_{ek}}{\partial t}\right|_{col}, \\ \dfrac{\partial f_{hk}}{\partial t} = -2\mathrm{Im}(\omega_{Rk}P_k^*) + \left.\dfrac{\partial f_{hk}}{\partial t}\right|_{col},\end{cases} \tag{8.3.7}$$

其中 P_k 是极化度，f_{ek}和 f_{hk}分别为电子和空穴的分布函数，E_{ek}，E_{hk}分别为电子，空穴的能带能量. 由于

$$1 - f_{ek} - f_{hk} = f_{vk} - f_{ck}, \tag{8.3.8}$$

这因子代表了 $\boldsymbol{k}$ 态的粒子数反演，它直接影响吸收光谱，称为相空间填充因子.

$$\omega_{Rk} = \beta_{cv} + \frac{1}{\hbar}\sum_{q\neq k} V_{|k-q|}P_q,$$

称为广义的 Rabi 频率，它是外场 $\boldsymbol{E}$ 和内极化场的 Rabi 频率之和. (8.3.7)式中 3 个方程中最后一项是由弛豫过程产生的碰撞项. 关于布洛赫方程的讨论可以参见文献[5]，对于实际的半导体求解布洛赫方程，则要利用数值方法.

图 8.9 是 0.5 μm 厚的 GaAs 样品在 15 K 以下激子共振峰附近的差分透射谱（Differential Transmission Spectra，简称 DTS）[4]. 先用一个强激光脉冲束（称为泵束）照射样品，然后用一个小功率的激光脉冲束（称为探束）测量样品吸收系数在未照射和照射之后之差 $-\Delta\alpha$. 通常将泵束峰值照在样品的时刻定为 $t=0$，探束到达样品的时刻相对于 $t=0$ 有一个延迟 t_p，它可以大于或小于 0. $t_p<0$表示探束在泵束的峰之前到达了样品. 泵束的能量远大于带隙的能量（波长 620 nm）. 图 8.9 中最上面曲线的延迟时间是 $t_p=0$ fs，依次而下的曲线代表 t_p 间隔为 -100 fs 的 DTS 谱. 由图

可见，当延迟时间为负值时，DTS 谱会出现振荡，振荡周期随 t_p 绝对值减小而增大. 当 t_p 为 0 时，DTS 谱变成代表激子漂白(完全饱和)的一个峰.

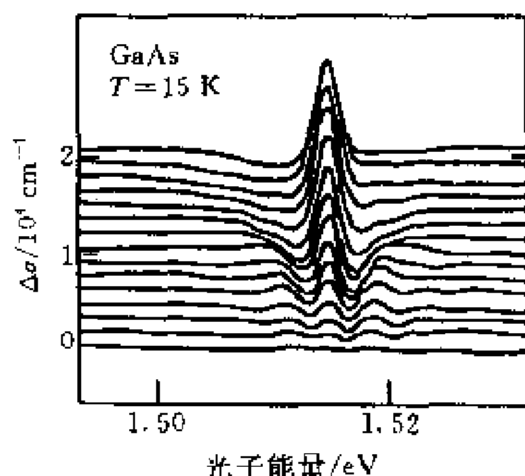


图 8.9 0.5 μm GaAs 样品在 15 K 下激子共振峰附近的差分透射谱图
泵束能量高于带隙能量. 由上而下各曲线代表 t_p 间隔 −100 fs 的结果

DTS 谱振荡是相干阶段的特征. 在 $t_p<0$ 的时间过程中，泵束的强度逐渐增加，在 $t=0$ 达到极大. 由于激光脉冲在介质中产生的感应极化存在时间(几个 ps)比脉冲本身要长得多，因此泵束和探束所产生的感应极化会发生相干，在半导体中产生了一个瞬时布居数光栅，使得 DTS 谱随光子能量有一个振荡，称为相干振荡.

由半导体布洛赫方程，可得到

$$\text{DTS 强度} \propto \mathrm{Re}\left[\frac{1}{\gamma_0 - \mathrm{i}\Delta}\exp((-\mathrm{i}\Delta+\gamma_0)t_p)\right], \quad t_p<0, \tag{8.3.10}$$

其中 $\Delta=(\hbar\omega-E_g)/E_B$ 代表失谐度，$\gamma_0=1/T_2$ 是退相弛豫时间的倒数，代表了均匀线宽. (8.3.10)式可以定性地解释图 8.9 的 DTS 谱振荡现象. 由(8.3.10)式，振荡周期决定于 $\Delta|t_p|=2\pi$，随着 $|t_p|$ 增加，Δ 变小.

图 8.10 是半导体的飞秒泵-探束测量的吸收光谱示意图[4]，

其中图(a)中实线是线性(无泵束)吸收谱,峰是激子峰.虚线是在泵束照射下,由探束测得的吸收谱,同时还标出了泵束的谱.图(b)是差分吸收谱.由图可见,在泵束中心频率附近,吸收谱出现一个空洞,称为烧孔现象.同时激子峰的吸收减弱,这就是激子漂白.图 8.10(b)中两个峰分别对应于激子漂白和烧孔.在低能端 $-\Delta\alpha$ 的负值($\Delta\alpha>0$)是由带隙重整化引起的.

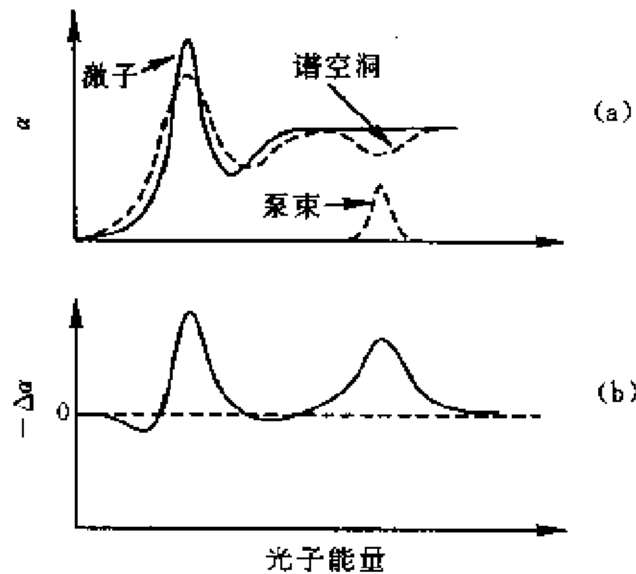


图 8.10 半导体飞秒泵-探束测量的吸收谱示意图
(a) 实线是线性吸收谱,虚线是泵束引起的吸收谱
(b) 差分吸收谱

图 8.11 是CdSe 晶体 10 K 下在不同延迟时间由泵-探束测量得的差分吸收谱[4].(a)图是实验结果,其中箭头是泵束能量.两个峰分别对应于重,轻空穴-电子激子的漂白.在延迟时间 0~50 fs 内,曲线右边的阴影区域代表了烧孔.由图可见,烧孔只在短的延迟时间内存在,相当于相位弛豫阶段,而激子漂白可存在于较长的延迟时间内,相当于准平衡弛豫阶段.图 8.11(b)是由半导体布洛赫方程计算得到的理论差分吸收谱,在碰撞项中考虑了载流子-载流子散射和载流子-声子散射.由图可见,理论和实验符合得很好.

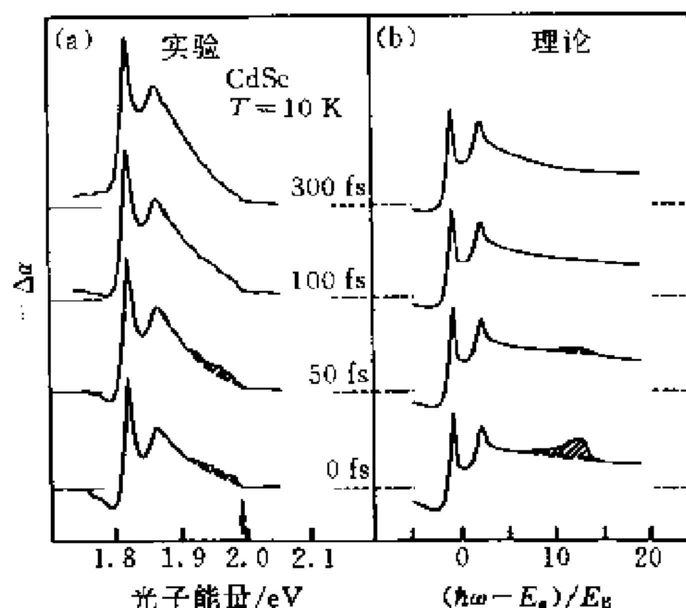


图 8.11　CdSe 晶体在 10 K 下由飞秒泵-探束在不同延迟时间下测得的差分吸收谱(a)，由半导体布洛赫方程计算得到的差分吸收谱(b)

8.4　与半导体非线性光学性质相联系的弛豫过程

在强激光脉冲照射下，半导体在经历了一个很短的(几十 fs)的相干阶段以后，就进入了相位弛豫和准热平衡弛豫阶段，这两个阶段与半导体中弛豫机制、弛豫过程密切相关，成为超快光谱研究的重心.

利用不同延迟时间的泵-探束瞬态吸收光谱可以研究半导体中的弛豫过程. 图 8.12 是 GaAs 在 3 种不同的激发载流子浓度 $I_0=10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$，$I_0/3$，$I_0/10$ 下的差分透射系数 ΔT 随延迟时间的变化[6]. 泵束和探束的能量都是 2 eV. 由图可见，有两个弛豫过程. 一个是快过程，时间与脉冲的持续时间相当. 一个是慢过程，时间为 ps 的量级. 图上的三条曲线都归一到慢变的部分上. 显然前者对应于相位弛豫时间，后者对应于准热平衡弛豫时间. 用指数函数拟合快过程的曲线，得到相位弛豫时间为 30，19，13 fs，分别对应于 3 个由小变大的浓度.

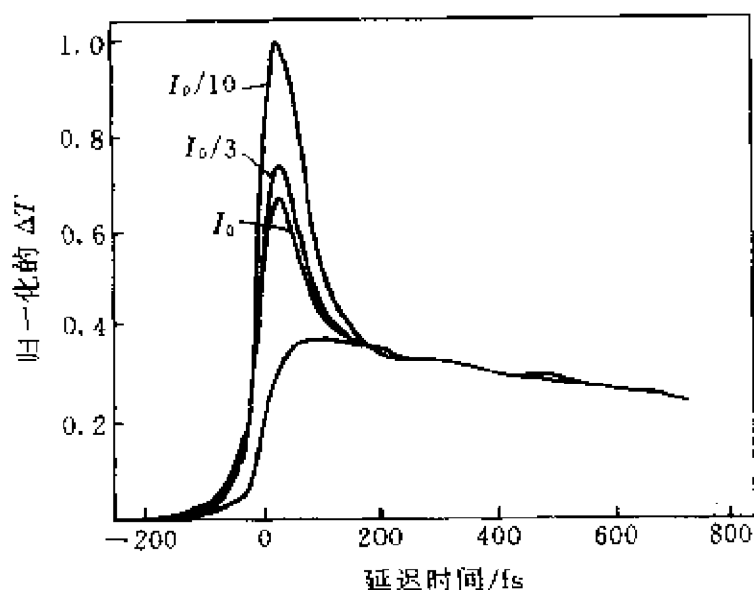


图 8.12　GaAs 三个激发载流子浓度($I_0=10^{18}\ cm^{-3}$)下的瞬态差分透射系数 ΔT 随延迟时间的变化. 泵束和探束的能量为 2.0 eV

对 $Al_xGa_{1-x}As$ 也作了类似的实验，结果发现，随着 Al 含量 x 的增加，相位弛豫时间有较大的增加. 当 $x=0.2$ 和 0.4 时，它们分别为 80 fs 和 200 fs. 这是由于载流子从被激发的初始 $\boldsymbol{k}$ 态散射到其他态的概率减小了. 随着 x 增加，半导体的能隙增加，而泵束的能量仍保持为 2 eV，结果被激发的载流子占据态离带底的距离减小，可以被散射的空态减少，同时 Γ-X 谷散射从能量上变得不太有利. 研究发现[7]，快弛豫主要是由热电子从中心 Γ 谷向 X 和 L 谷的散射引起的. 实验测得对 GaAs，Γ-X 谷散射时间约为 55 fs，Γ-L 谷散射时间约为 80 fs，主要的散射机制是载流子-载流子散射.

光子-回声技术已经成为研究气体和固体中退相(相位弛豫)过程的重要工具. 它是利用两个波矢分别为 $\boldsymbol{k}_1$ 和 $\boldsymbol{k}_2$ 的激光脉冲照射在半导体上，由于带-带跃迁，则在 $2\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1$ 方向会产生一个光子回声. 由于 $2\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1$ 与 $\boldsymbol{k}_1$，$\boldsymbol{k}_2$ 方向不重合，所以实验上容易检测到光子回声信号. 利用带-带吸收模型，可以证明光子回声的能量按指数变化.

$$E(t_p) \propto \exp\left[-\frac{4t_p}{T_2}\right],\tag{8.4.1}$$

其中 t_p 是两个脉冲的相对延迟时间，T_2 是极化退相时间. 所以测量光子回声的能量作为 t_p 的函数，就可以直接确定 T_2. 图 8.13 是 0.1 μm GaAs 样品的光子回声信号作为相对延迟时间的函数[8]. 激发激光脉冲的持续时间为 6 fs，每个脉冲的激发能量为 0.1～0.01 nJ，估计产生载流子浓度为 10^{18}～$10^{17}\ cm^{-3}$. 图中每一条曲线对应于不同的载流子浓度，并标出了指数衰减时间 $\tau_p = T_2/4$. 由实验结果，得出 τ_p 与载流子浓度 N 之间大致有下列关系：

$$\tau_p = 6.8N^{-0.3},\tag{8.4.2}$$

其中 τ_p 和 N 的单位分别为 fs 和 $10^{18}\ cm^{-3}$. 当 N 由 $7\times10^{18}\ cm^{-3}$ 变至 $1.5\times10^{17}\ cm^{-3}$时，$T_2$ 由 14 fs 变至 44 fs，说明退相时间随载流子浓度增加而减小，这与前面由泵-探束瞬态吸收光谱得到的结果图 8.12 是一致的. 这也表明，退相过程主要是由载流子-载流子相互作用决定的.

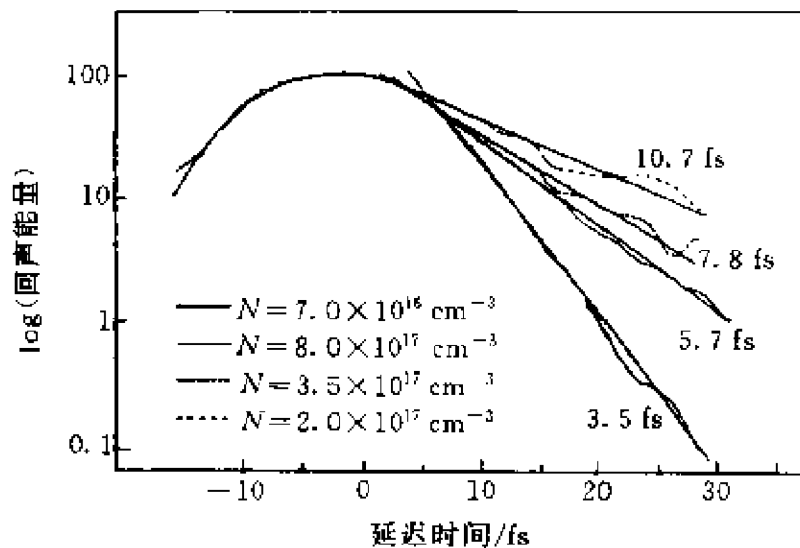


图 8.13 GaAs 在室温下的光子-回声信号作为两个激光脉冲之间相对延迟时间的函数. 每条曲线对应不同的载流子浓度，并标出了指数衰减时间 τ_p

时间分辨的荧光光谱在了解半导体中超快载流子动力学，特别是热准平衡弛豫过程中起一个重要的作用. 在相位弛豫阶段结束时，激发载流子的能量比热能量 $k_B T_L$(T_L 是晶格温度)高得多. 由于库仑热化，电子和空穴系统可以分别用一个温度为 T_e 和 T_h 的费米-狄拉克分布描写，$T_e \neq T_h > T_L$，因此这些载流子称为热载流子. 热载流子主要通过发射光学声子弛豫到能带底部. 由非平衡电子和空穴的辐射复合产生的荧光谱提供了电子和空穴能量分布的变化情况. 时间分辨荧光光谱实验技术包括条纹相机，光学 Kerr 盒和上转换技术以及泵-探束技术等，可参阅文献[1].

如果用 2 eV 的泵束照射 GaAs，则会产生三种电子跃迁：由重空穴、轻空穴和自旋分裂带向导带的跃迁，因此分析泵-探束透射实验比较困难. 对于某一固定能量的探束，需要考虑由三种跃迁产生的在不同能区中电子和空穴的分布. 对于瞬态荧光谱来说，能量低于 1.7 eV 的荧光谱则主要由电子-重空穴复合产生的，发光

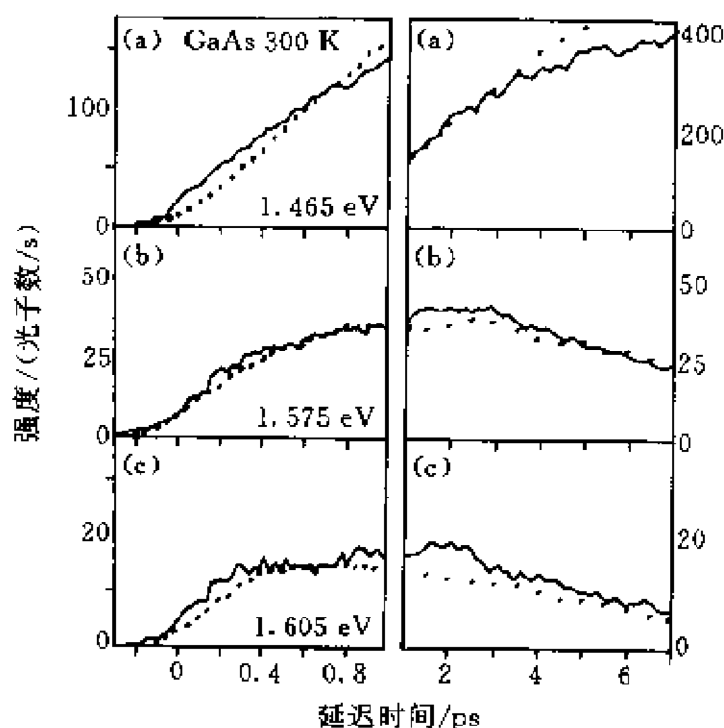


图 8.14 GaAs 3 个能量的荧光强度随时间的变化，泵束能量是 1.93 eV，点是 Monte Carlo 模拟的结果

强度正比于 $f_e f_h$，其中 f_h 是重空穴的分布函数. 图 8.14 是 GaAs 的 3 个能量(<1.7 eV)的荧光强度随时间的变化[9]，激发泵束的能量是 1.93 eV. 由图可见，在 $-200\sim200$ fs 时间间隔内，3 个能量的荧光强度有一个快速的增长. 在这样短时间内，Γ 谷导带底附近的电子主要来自于：从自旋分裂带激发的电子以及小部分从重、轻空穴带激发的电子，它们还没有转移到其他谷. 随着时间的增长，高能电子逐渐弛豫到导带底，在 1 ps 以后，荧光强度逐渐减小. 而导带底电子产生的荧光峰(能量 1.465 eV)强度一直在增加，这是由于 X，L 谷电子逐渐散射回到 Γ 谷.

在热载流弛豫过程中放出的纵光学声子，对于空穴来说主要在 Γ 点附近的小波矢的声子，因为热空穴也主要集中在 Γ 点附近. 对电子来说，由于电子-电子散射，使热电子由 Γ 谷散射至 X 谷和 L 谷. 在能量弛豫过程中产生了大波矢的光学声子. 所有产生的光学声子最后通过与晶格非简谐性相联系的多声子过程衰变成两个或者多个低能量声子(LA+LA 或者 LA+LO 等). 这个衰变时间依赖于晶格温度，对于 GaAs Γ 点光学声子在液氮温度下衰变时间约为 10 ps，在室温下$\leqslant$4 ps. 因为这个时间比载流子-光学声子热化时间长，在载流子能量弛豫过程中就能产生大量的非平衡的光学声子. 这些“热声子”能阻止载流子的能量弛豫(热声子再吸收). 因此热载流子的能量弛豫过程是一个复杂的过程，必须同时考虑载流子和声子的弛豫以及它们之间的能量交换.

时间分辨拉曼散射可以用来测量非平衡光学声子随时间的变化，它同时也适合于研究其他非平衡元激发的动力学. 时间分辨拉曼散射的实验装置类似于泵-探束装置[1]. 在泵束照射样品后，测量探束(强度约为泵束的几分之一)产生的反 Stokes 信号随探束延迟时间 t_p 的变化就反映了声子的产生和衰减过程.

图 8.15 是 GaAs 在 77 K 和室温下的反 Stokes 信号强度随延迟时间的变化[10]，从而得到声子衰减时间在低温和室温下分别为 7.5 ps 和 4.0 ps. 这是由于声子-声子的非谐相互作用在低温

下变弱. 考虑到激发光子的能量(2.11 eV)、能隙大小以及在拉曼背散射中,只能测量到波矢为 $8.4\times10^5\ cm^{-1}$的声子,因此估计在反 Stokes 信号极大时,每个激发电子在弛豫过程中产生了 12 个光学声子. 由图 8.15 可见,拉曼信号达到极大的时间约为 2 ps,除以 12,则得到电子-声子散射时间约为 165 fs.

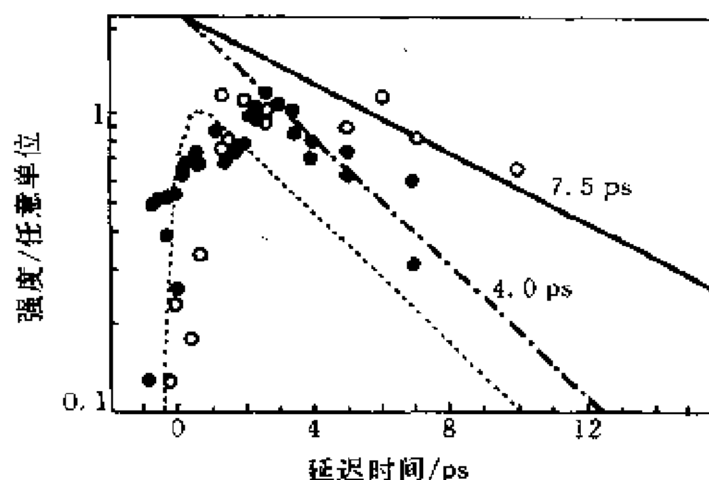


图 8.15 GaAs 在 77 K(∘)和室温下(•)的反 Stokes 信号强度随延迟时间的变化

当热载流子弛豫到带底,也就是准热平衡弛豫阶段结束以后,还有一系列的过程. (1) 在高载流子密度下,通过三体俄歇过程,电子和空穴复合,时间约超过 100 ps. (2) 电子和空穴由被激发的表面区域向体内扩散. 扩散系数依赖于载流子温度,当激光激发后,载流子温度升高将导致扩散系数有很大的增加. 随着趋于热平衡,扩散系数回到正常值,这个过程能延续到 ns 的量级. (3) 通过自发辐射电子-空穴对复合,这个时间通常称为载流子的辐射寿命,约为 ns 量级. 半导体的一些基本相互作用过程以及它们的特征时间已经在表 8.1 中列出.

武海斌[11]利用了一个系综蒙特卡罗方法[12]解半导体布洛赫方程(8.3.7),这个方法将动力学方程分解为相干和不相干两部分,因此可以同时处理载流子的热化、弛豫和退相过程. 对 GaAs

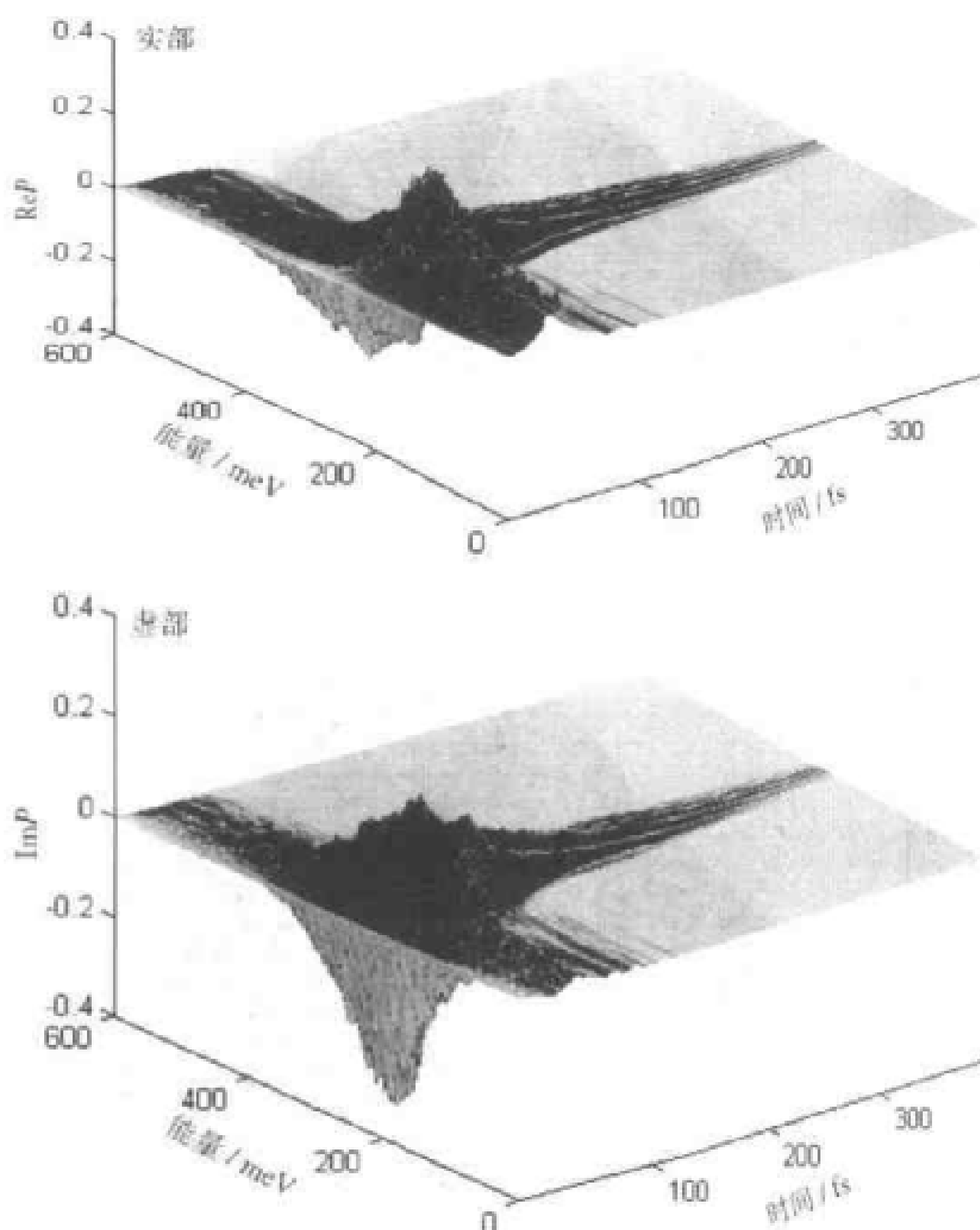


图 8.16 强激光脉冲后 GaAs 的极化度实部(a)和虚部(b)随能量和时间的变化

体材料计算的结果示于图 8.16 和 8.17. 在计算中只考虑了导带和重空穴带，分别具有有效质量 $0.063m_0$ 和 $0.45m_0$，温度为 77 K，能隙为 1.519 eV. 激光脉冲的能量为 1.82 eV，脉冲波形是高斯型的，峰值电场为 10^8 V/m，脉冲半宽度为 20 fs. 散射机制考

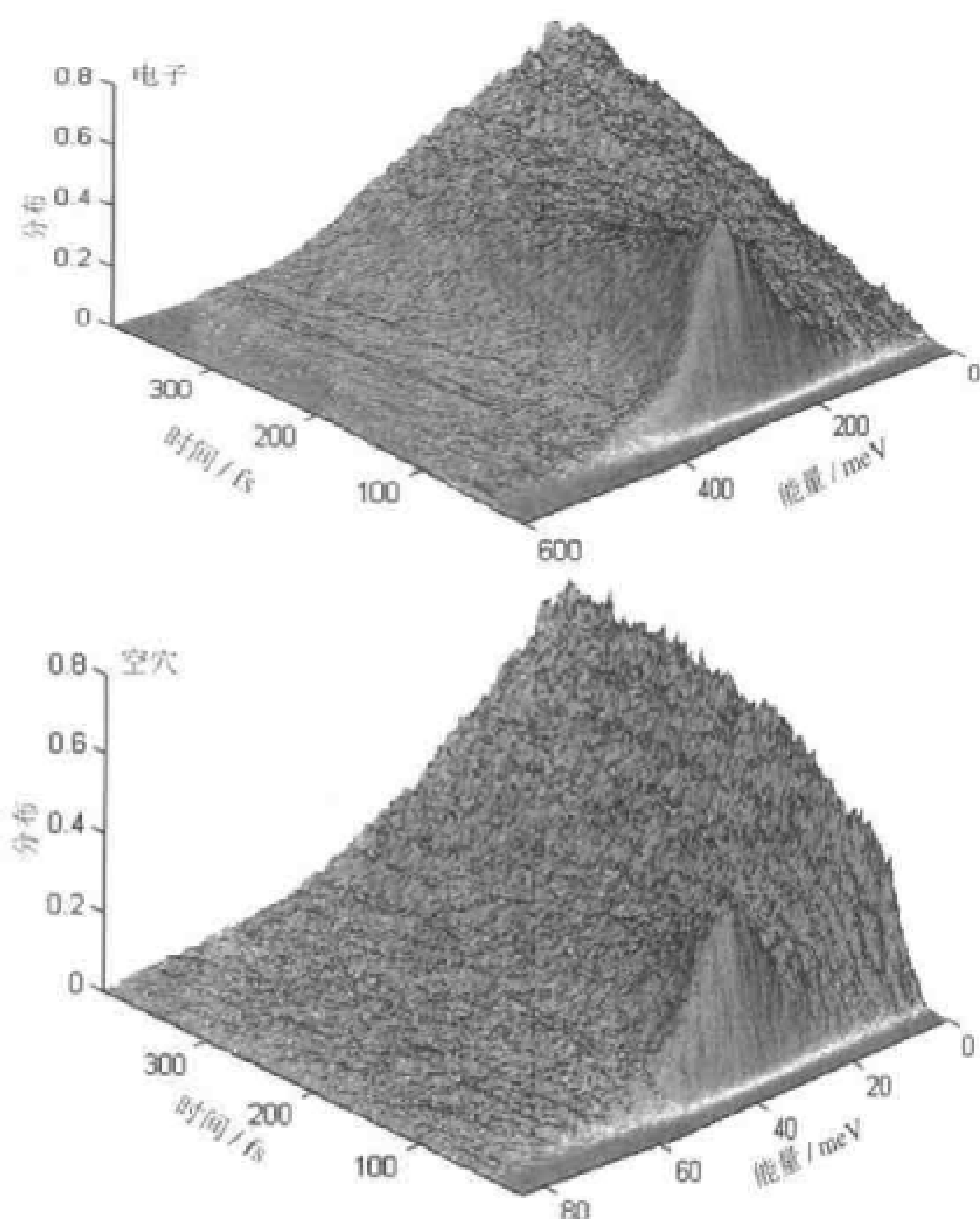


图 8.17 强激光脉冲后 GaAs 的电子分布函数(a)和空穴分布函数(b)随能量和时间的变化

虑了载流子之间的库仑散射和载流子-极性光学声子散射. 图 8.16(a)和(b)分别为极化度 P 的实部和虚部在能量和时间的二维空间内的变化情形. 当 $t=0$ 时, $\mathrm{Re}\,P$ 和 $\mathrm{Im}\,P$ 在高出能隙 300 meV 处有一个峰值, 随着时间发展, 它们逐渐趋于零, 这表示

广一个退相过程.用一个指数函数拟合，当 $t=100$ fs 时，极化强度降到它的峰值的 1/e，因此得出退相弛豫时间约为 100 fs，这主要由载流子之间的库仑散射引起的.由图 8.16 还可以看到，Re P 和 Im P 是能量的振荡函数，振荡周期和峰的宽度随着时间增加而减小.图 8.17(a)和(b)分别为电子和空穴的分布函数在能量和时间的二维空间内的变化情形.由图可以清楚地看到它们如何由集中在激发光能量的分布演变到集中在带底的准平衡分布，这相当于一个准热平衡过程.由图还可见，空穴的弛豫时间比电子的弛豫时间短，这主要由载流子-极性光学声子散射引起的.

参考文献

[1] Othonos A. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 1789

[2] Butcher P N, Cotter D. *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 1990

[3] Bloch F. *Phys. Rev.*, 1946, **70**: 460

[4] Peyghambarian N, Koch S W, Mysyrowicz A. *Introduction to Semiconductor Optics*. Prentice Hall, 1993

[5] Hung H, Schmitt-Rink S. *Prog Quantum Electron*, 1984, **9**: 3

[6] Lin W Z, Fujimoto L G, Ippen E P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**: 124

[7] Becker P C, Fragnito H L, Brito Curz C H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**: 2089

[8] Becker P C, Fragnito H L, Brito Cruz C H, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **61**: 1647

[9] Elsaesser T, Shah J, Rota L, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**: 1757

[10] Kash J A, Tsang J C, Hvam J M, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **54**: 2115

[11] 武海斌. 硕士论文, 1999

[12] Haas S, Rossi F, Kuhn T. *Phys. Rev.*, 1996, **B53**: 12855

第九章　半导体的输运性质

半导体的输运性质决定了半导体微电子器件的特性．随着半导体工艺技术的发展，器件的尺寸越来越小，加上超晶格、微结构材料的研制成功，使得半导体具有各种各样独特的输运性质．对于处于小电场下的半导体材料，它的电流与外加电场成正比，电导率是一个常数．这种最简单的线性输运现象可以用经典的玻耳兹曼方程描述，电子的分布偏离它的平衡分布很小，因此可以用线性近似求解玻耳兹曼方程．对于超晶格沿着生长方向的输运（纵向输运），电子可以沿着微带运动至布里渊区的边缘，它的有效质量不再是常数，并且可以由正变为负，可能产生布洛赫振荡，这时玻耳兹曼方程不再适用．目前通常是采用平衡方程理论研究，它同时考虑了动量和能量随时间的变化，并将有效质量作为波矢的函数．对于由双势垒结构产生的共振隧穿现象，则必须同时考虑电子共振隧穿的量子特性以及弛豫过程．对于在强磁场下的二维电子气，电子形成了一系列分立的朗道能级．它的输运特性决定于朗道能级的离散特性，因此用到量子输运理论．当器件的尺寸小于电子平均自由程时，这时电子的弛豫过程退居次要地位，器件的输运主要决定于回路中电子波的相位，这种系统称为介观系统，Landauer、Buttiker 建立了一套普适的理论．提到量子输运，不能不提到久保公式，它是建立在量子多体格林函数理论基础上的．原则上它考虑了系统的量子特性，电子-声子、电子-杂质等各种相互作用，因而是一个普遍的公式．但是在解决实际问题需要作许多近似才能得到结果．随着半导体微电子器件尺寸的变化，需要考虑各种边界对输运性质的效应，以及在脉冲微扰下系统的瞬态变化，这些问题用一般的输运理论很难解决，于是就发展了蒙特卡罗模拟，用数值方

法直接模拟其中每个(代表性)粒子在一定环境下的运动,再进行统计平均,就得到系统的输运性质.由于篇幅所限,本章只介绍最基本的输运现象和有关理论.久保公式和蒙特卡罗模拟可参阅其他专著.

9.1 线性输运现象[1]

在外加电场 $\boldsymbol{E}$ 和磁场 $\boldsymbol{B}$ 下,系统的分布函数满足玻耳兹曼方程,

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\nabla_r f+\frac{e}{\hbar}(\boldsymbol{E}+\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})\cdot\nabla_k f=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}} \quad (9.1.1)$$

其中 $\boldsymbol{v}$ 是电子的速度

$$\boldsymbol{v}=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{k}}. \quad (9.1.2)$$

在一般情况下,电子(少数载流子)只占据导带的底部,导带可以用一个抛物带近似,它的能量

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (9.1.3)$$

m^* 是导带的有效质量.因此 $\boldsymbol{v}=\hbar\boldsymbol{k}/m^*$ 与自由电子的动量-速度关系类似,只不过其中的电子质量是有效质量.电子分布函数是电子的坐标 $\boldsymbol{r}$、动量 $\boldsymbol{k}$ 和时间 t 的函数.方程(9.1.1)左端第二项代表电子速度引起的分布函数的漂移,第三项代表外场引起分布函数的漂移.在稳态下,f 不随时间 t 变化,因而不是 t 的函数,方程(9.1.1)左端第一项为零.假定空间均匀,也就是半导体体积足够大,以至于可忽略不同 $\boldsymbol{r}$ 处分布函数的差异,f 不是 $\boldsymbol{r}$ 的函数,因而方程(9.1.1)左端第二项为零.

方程(9.1.1)右端项代表由各种碰撞,如电子-杂质,电子-声子碰撞所产生的弛豫作用,通常可以用一个弛豫时间 τ 表示,它是电子能量 E 和温度 T 的函数(见第四章),

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \tag{9.1.4}$$

其中 f_0 是没有外场时的平衡分布函数. 假设在 $t=0$ 时刻外场撤去,则分布函数随时间的变化满足方程,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \tag{9.1.5}$$

由以上方程可求得

$$f - f_0 = C(\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{-t/\tau}, \tag{9.1.6}$$

其中 $C(\boldsymbol{k})$是 $t=0$ 时的 $f-f_0$. 由上式可见,分布函数 f 以指数形式趋于平衡分布 f_0,时间常数是 τ.

令 $f_1=f-f_0$. 由于平衡分布 f_0 对电流的贡献为零,则电流密度

$$\boldsymbol{j} = e\int \mathrm{d}\boldsymbol{k} f(\boldsymbol{k})\boldsymbol{v} = e\int \mathrm{d}\boldsymbol{k} f_1(\boldsymbol{k})\boldsymbol{v}. \tag{9.1.7}$$

下面考虑几个最简单的情况:

1. 直流电场. 这时玻耳兹曼方程(9.1.1)为

$$\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f = -\frac{f_1}{\tau}. \tag{9.1.8}$$

假定电场很小,它引起的分布函数的改变 $f_1 \ll f_0$,则在线性近似下,方程(9.1.8)左边的 f 可以用 f_0 代替. f_0 是电子能量 E 的函数,并且是玻耳兹曼分布,因此

$$\frac{1}{\hbar}\nabla_k f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E}\cdot\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{k}} = -\frac{f_0}{k_B T}\boldsymbol{v}. \tag{9.1.9}$$

方程(9.1.8)的解为

$$f_1 = e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}\tau f_0/k_B T. \tag{9.1.10}$$

由(9.1.7)式,有

$$\boldsymbol{j} = \frac{e^2}{k_B T}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v})\boldsymbol{v}\tau f_0. \tag{9.1.11}$$

在一般情况下,上式可写为

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{E}, \tag{9.1.12}$$

其中电导率 σ 是一个张量. 如果半导体的导带是各向同性的，则电导率是一个标量，

$$\sigma = \frac{e^2}{3k_B T}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k} v^2 \tau f_0, \tag{9.1.13}$$

并与迁移率 μ 有下列关系，

$$\sigma = ne\mu. \tag{9.1.14}$$

因此

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{e}{3k_B T n}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k} v^2 \tau f_0 \\ &= \frac{e}{3k_B T}\frac{\int \mathrm{d}\boldsymbol{k} v^2 \tau f_0}{\int \mathrm{d}\boldsymbol{k} f_0} = \frac{e}{3k_B T}\langle v^2 \tau \rangle,\end{aligned} \tag{9.1.15}$$

其中用尖括弧表示对分布函数 f_0 的平均，

$$\langle A \rangle = \frac{\int \mathrm{d}\boldsymbol{k} A f_0}{\int \mathrm{d}\boldsymbol{k} f_0}. \tag{9.1.16}$$

如果导带是一个简单的抛物带，如(9.1.3)式，并且电子分布是玻耳兹曼分布，则 $\langle E \rangle = 3k_B T/2$，迁移率(9.1.15)可以表示为

$$\mu = \frac{e}{m^*}\frac{\langle E\tau \rangle}{\langle E \rangle}. \tag{9.1.17}$$

对 Si，Ge 半导体，导带底附近的能量是一个非各向同性的抛物带，它的等能面是一个旋转椭球，

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z}\right). \tag{9.1.18}$$

对某一个导带极小，如果电场的坐标系沿等能面椭球的三个主轴方向，则电导率(迁移率)张量的非对角元为零，对角元为

$$\mu_\alpha = \frac{e}{m_\alpha}\frac{\langle E\tau \rangle}{\langle E \rangle}, \quad \alpha = x, y, z. \tag{9.1.19}$$

实验测量的迁移率是对所有导带极小贡献的平均. 可以证明，这时迁移率又是一个标量，仍由(9.1.17)式给出，其中

$$\frac{1}{m^*}=\frac{1}{3}\left(\frac{1}{m_x}+\frac{1}{m_y}+\frac{1}{m_z}\right). \qquad (9.1.20)$$

2. 直流电场和恒定磁场. 玻耳兹曼方程(9.1.1)为

$$\frac{e}{\hbar}[\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f+(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})\cdot\nabla_k f]=-\frac{f-f_0}{\tau}. \quad (9.1.21)$$

在线性近似下,如果将 f_0 代替 f 代入上式左端第二项,结果为零. 因此必须考虑分布函数的下一级. 令

$$f-f_0=f_1(E)+f_2(\boldsymbol{E},\boldsymbol{B}). \qquad (9.1.22)$$

(9.1.22)式变为

$$\frac{e}{\hbar}[\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f_0+(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})\cdot\nabla_k f_1]=-\frac{f_1}{\tau}-\frac{f_2}{\tau}. \quad (9.1.23)$$

因而求得

$$\begin{cases} f_1=-\dfrac{e\tau}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f_0, \\ f_2=-\dfrac{e\tau}{\hbar}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\cdot\nabla_k f_1. \end{cases} \qquad (9.1.24)$$

对于各向同性的抛物带,由(9.1.10)式,

$$\frac{1}{\hbar}\nabla_k f_1=\frac{e\tau f_0}{\hbar k_B T}\nabla_k(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v})=\frac{e\tau f_0}{m^* k_B T}\boldsymbol{E}. \qquad (9.1.25)$$

因此

$$\boldsymbol{j}=\frac{e^2}{kT}\left[\frac{1}{3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}v^2\tau f_0\boldsymbol{E}-\frac{e}{m^*}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\tau^2 f_0(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{E})\boldsymbol{v}\right]. \qquad (9.1.26)$$

令磁场 $\boldsymbol{B}$ 沿 z 方向,电场 $\boldsymbol{E}$ 沿 x 方向. 由于沿 x 方向的电流在 z 方向磁场作用下,会产生沿 y 方向的电场. 将(9.1.26 式)写成分量形式,得到

$$\begin{cases} j_x=\sigma_{xx}E_x+\sigma_{xy}E_y, \\ j_y=\sigma_{yx}E_x+\sigma_{yy}E_y, \end{cases} \qquad (9.1.27)$$

其中

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \dfrac{ne^2}{m^*} \dfrac{\langle E\tau \rangle}{\langle E \rangle}, \\ \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \dfrac{ne^2}{m^*} \dfrac{eB_z}{m^*} \dfrac{\langle E\tau^2 \rangle}{\langle E \rangle}. \end{cases} \tag{9.1.28}$$

(9.1.27)式代表了霍尔效应的结果. 在霍尔效应的测量中,将半导体样品作成长条状,电流、电场沿长条方向(x),磁场垂直于长条面(z). 在长条的两侧方向(y)测量电场大小 E_y,由于侧向电流 j_y 为零,则由(9.1.27)第二式得到

$$E_y = -\frac{\sigma_{yx}}{\sigma_{yy}} E_x. \tag{9.1.29}$$

霍尔系数 R_H 定义为

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B_z} \approx -\frac{\sigma_{yx}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy}} \cdot \frac{1}{B_z}. \tag{9.1.30}$$

利用(9.1.28)式,得到

$$R_H = \frac{\langle E\tau^2 \rangle \langle E \rangle}{\langle E\tau \rangle^2} \cdot \frac{1}{ne}. \tag{9.1.31}$$

由上式可见,霍尔系数除了一个弛豫时间平均的因子外,直接与样品中的载流子浓度 n 成反比,因此霍尔系数是测量样品中载流子浓度 n 最直接的方法.

3. 交流电场. 假定外电场是一个交变场

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 e^{i\omega t}, \tag{9.1.32}$$

其中 ω 是角频率. 这时玻耳兹曼方程为

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{e}{\hbar} \boldsymbol{E} \cdot \nabla_k f - \frac{f - f_0}{\tau}. \tag{9.1.33}$$

在线性近似下,

$$f = f_0 + f_1 e^{i\omega t}, \tag{9.1.34}$$

$f_1 \ll f_0$,并且与 t 无关,将(9.1.34)式代入方程(9.1.33),得到

$$f_1 = \frac{e\boldsymbol{E}_0 \cdot \boldsymbol{v}\tau}{k_B T(1 + i\omega\tau)} f_0. \tag{9.1.35}$$

电流密度

$$j = \frac{e^2}{k_B T}\int dk \frac{(E_0 \cdot v) v\tau}{1 + i\omega\tau} f_0. \tag{9.1.36}$$

与直流直导公式(9.1.11)相比，只是将弛豫时间 τ 换成了 $\tau/(1+i\omega\tau)$，因此在各向同性能带下，高频电导率为

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{3k_B T}\left\langle\frac{v^2\tau}{1+i\omega\tau}\right\rangle = \frac{ne^2}{m^*}\left\langle\frac{E\tau}{1+i\omega\tau}\right\rangle \Big/ \langle E\rangle. \tag{9.1.37}$$

同样在多谷的情况下，m^* 将由(9.1.20)式给出. 由(9.1.37)式可见，在交流场下，电导率 σ 是一个复数，它的虚部 σ_I 与高频介电常数有关，

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{\sigma_I}{\omega}, \tag{9.1.38}$$

其中 ϵ_0 是静态介电常数. 由(9.1.37)式得到，

$$\varepsilon(\omega) = \epsilon_0 - \frac{ne^2}{m^*}\left\langle\frac{E\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}\right\rangle \Big/ \langle E\rangle. \tag{9.1.39}$$

当 n,τ 大，$\omega\tau$ 不是太大时，(9.1.39)式中第二项高频部分的贡献将会大于 ϵ_0，使得 $\varepsilon(\omega)$ 变成负值. $\varepsilon(\omega)$ 的测量是在实验上求得有效质量 m^* 或者等效有效质量(9.1.20)的一个好的方法.

以上提到了关于弛豫时间 τ 对平衡分布 f_0 的平均(9.1.16)式. 下面考虑具体的散射过程[2]. 对于纵声学长波的散射，由(4.3.14)式得到

$$\tau = \frac{2\pi\hbar^4\rho v_s^2}{m^{*2}\Xi_d^2 k_B T v} = \frac{l}{v}, \tag{9.1.40}$$

其中 ρ 是晶体密度，v_s 是声速，Ξ_d 是形变势常数，l 是平均自由程. 将(9.1.40)式代入(9.1.17)式，如果 f_0 是玻耳兹曼分布，得到迁移率

$$\mu_L = \frac{4el}{3\sqrt{2\pi m^* k_B T}}. \tag{9.1.41}$$

由(9.1.40)式，平均自由程 l 与温度 T 成反比，因此 $\mu_L \propto T^{-3/2}$. 由于晶格散射，随着温度增加，迁移率降低. 由(4.3.23)式，光学声子散射产生的迁移率与晶体中光学声子数目成反比. 随着温度增加，声子数趋于无穷，迁移率趋于零.

对于电离杂质散射，由(4.2.10)式，有

$$\tau = \frac{\varepsilon_0^2 m^{*2} v^3}{2\pi N_I e^4} \left\{ \ln\left[1 + \left(\frac{2k}{q_0}\right)^2\right]\right\}^{-1} = Bv^3, \qquad (9.1.42)$$

其中 ε_0 是介电常数，N_I 是电离杂质密度. 在(9.1.42)式中将对数项中与 k 有关的部分当作一个与 T 有关的常数，由(9.1.17)式，假定 f_0 是玻耳兹曼分布，得到

$$\mu_I = \frac{2^{7/2}\varepsilon_0^2 (k_B T)^{3/2}}{N_I \pi^{3/2} e^3 m^{*1/2} \ln[1 + f(T)]}. \qquad (9.1.43)$$

因此对于电离杂质散射，$\mu_I \propto T^{3/2}$. 温度越高，迁移率越大.

在实际晶体中，各种散射作用同时存在，总的弛豫时间应由下式决定，

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i W_i = \sum_i \frac{1}{\tau_i}, \qquad (9.1.44)$$

其中 W_i 代表第 i 种散射概率. 代入(9.1.17)式计算，就比较复杂. 由于晶格散射和电离杂质散射分别在高温和低温下起作用，通常简化地取为

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I}. \qquad (9.1.45)$$

迁移率 μ 与温度有下列的关系，

$$\frac{1}{\mu} = \frac{a}{T^{3/2}} + bT^{3/2}. \qquad (9.1.46)$$

这已经为实验所证实，见图9.1.

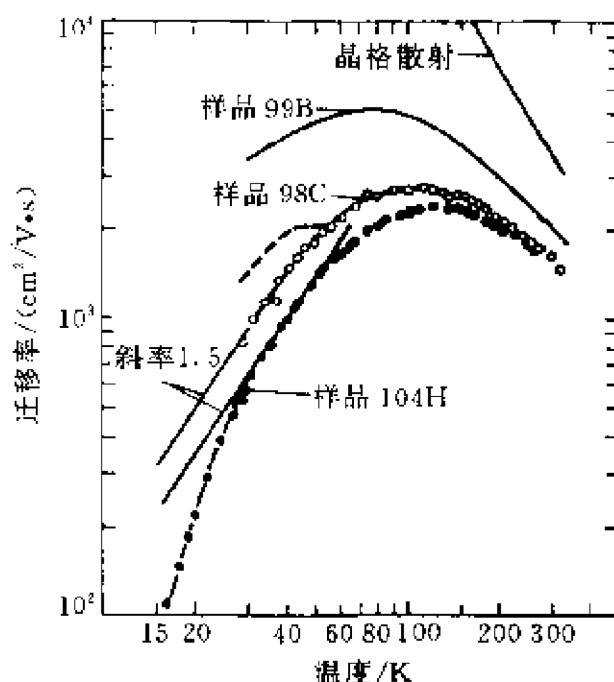


图9.1 GaAs 电子迁移率与温度的关系

9.2 微带输运和强场输运

在半导体中如果没有任何散射机制，也就是晶体是完整晶体，温度在绝对零度，则其中电子的运动将满足下列方程：

$$\hbar \frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = e\boldsymbol{E} + \frac{e}{c}\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}. \tag{9.2.1}$$

因此在一个恒定电场作用下，电子由布里渊区中心($\boldsymbol{k}=0$)开始，沿电场方向运动，当运动至布里渊区边缘 $\boldsymbol{k}_0$时，它又回复到 $-\boldsymbol{k}_0$($-\boldsymbol{k}_0$与 $\boldsymbol{k}_0$是等价的)，再继续运动. 如此反复运动，称为布洛赫振荡. 在布洛赫振荡的一个周期内，由(9.1.2)式可见，电子的速度由正(在布里渊区一侧 $\partial E/\partial k>0$)变为负(在布里渊区另一侧 $\partial E/\partial k<0$). 这振荡在实际半导体中从来没有观察到，原因是存在着散射机制，电子往往来不及完成一个振荡周期就被散射掉了. 为避免和能量的符号混淆，在本节中假设电场强度的大小为 $|\boldsymbol{E}|$. 由

(9.2.1)式可得出振荡周期为 $h/e|\boldsymbol{E}|a$.(布里渊区的宽度为$2\pi/a$,a 是晶格常数).布洛赫振荡条件是要求至少

$$\frac{h}{e|\boldsymbol{E}|a} < \tau \quad 即 \quad e|\boldsymbol{E}|\tau > \frac{h}{a}. \tag{9.2.2}$$

τ 是体半导体材料的弛豫时间,最大约为10^{-13} s.晶格常数 a 约为0.5nm,由(9.2.2)式估计出电场$|\boldsymbol{E}|$必须大于10^7 V/m.在这样强的电场下,固体早已被击穿了.因此在一般情况下,只满足线性输运的条件.电子在外场下运动,在各种散射作用下,最后达到一个稳态分布,偏离平衡分布很小,电子不可能运动到布里渊区边缘.

但是在超晶格中情况就不同了.假定超晶格的势垒宽度比较小,则在它的生长方向(设为 z)会形成一个有一定能量宽度的微带,

$$E_z(k) = \frac{\Delta}{2}(1 - \cos kd), \tag{9.2.3}$$

其中 k 是沿 z 方向的波矢,d 是超晶格的周期,Δ 是微带宽度.如果在 z 方向加一个电场,则布洛赫振荡条件(9.2.2)式中的晶格常数 a 将换成超晶格周期 d,由于 $d \gg a$,因此这条件将大大放宽.根据这一想法,江崎等预言在超晶格中可能观察到布洛赫振荡[3].实验上为了观察布洛赫振荡作了多年的努力,但是没有成功.但是另一方面,却观察到了明显的负阻现象,如图9.2所示[4].由图可见,当外加电压小时,电流随电压线性增大.当电压到达一个临界值 V_c 时,电流就减小,出现负阻.微带宽度越小,临界电压 V_c 越小.从物理上讲,负阻的出现就是由于电子运动

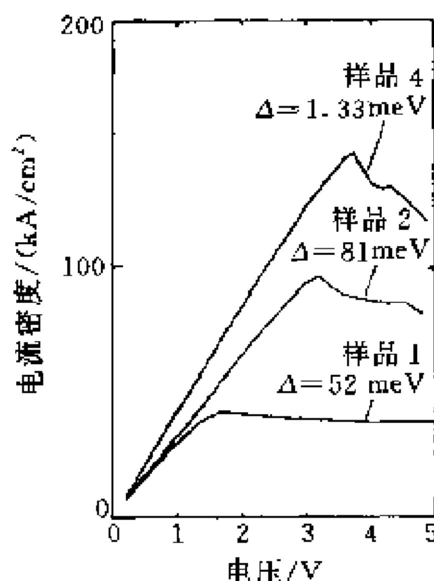


图9.2 超晶格微带输运的电流-电压特性

到了布里渊区边缘，在那里有效质量是负的. 因此在输运过程中就必须考虑有效质量不是常数，而是波矢 k 的函数. 黄昆等利用了弛豫时间近似解释了负阻及其温度效应[5].

由(9.1.2)和(9.2.3)式，电子在 z 方向的速度

$$v=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(k)}{\partial k}=\frac{\Delta d}{2\hbar}\sin kd. \tag{9.2.4}$$

由(9.2.1)式，假定恒定电场 $\boldsymbol{E}$ 沿 z 方向，则在 z 方向电子波矢随时间的变化为

$$k=k_0+\frac{e|\boldsymbol{E}|}{\hbar}, \tag{9.2.4}$$

其中 k_0 是电子初始波矢位置. 电子平均漂移速度

$$v_d(k_0)=\frac{1}{\tau}\int_0^\infty v(k_0,t)\mathrm{e}^{-t/\tau}\mathrm{d}t$$

$$=\frac{\Delta e|\boldsymbol{E}|d^2\tau}{2\hbar^2}\cdot\frac{\cos k_0d+\dfrac{\hbar}{e|\boldsymbol{E}|d\tau}\sin k_0d}{1+\left(\dfrac{e|\boldsymbol{E}|d\tau}{\hbar}\right)^2}. \tag{9.2.6}$$

由上式已经可以看出当电场 $|\boldsymbol{E}|$ 增大时，漂移速度将减小.

假设电子满足玻耳兹曼分布. 超晶格除了在 z 方向形成微带(9.2.3)式外，电子在超晶格平面(x，y 方向)内是自由运动的. 因此电子的总能量

$$E=E_z(k)+\frac{\hbar^2k_x^2}{2m^*}. \tag{9.2.7}$$

$E_z(k)$ 由(9.2.3)式给出，k_x 是在(x，y)平面内的波矢.

先计算电子密度

$$n=\frac{C}{4\pi^2}\int_{-\pi/d}^{\pi/d}\mathrm{d}k\exp\left[-\frac{E_z(k)}{k_BT}\right]\int_0^\infty\mathrm{d}k_x^2\exp\left(-\frac{\hbar^2k_x^2}{2m^*k_BT}\right)$$

$$=C\frac{m^*k_BT}{\pi\hbar^2d}\exp\left(-\frac{\Delta}{2k_BT}\right)\mathrm{I}_0\left(\frac{\Delta}{2k_BT}\right), \tag{9.2.8}$$

其中 C 是玻耳兹曼分布的待定系数，I_0 是零阶虚宗量贝塞尔函数.

计算电流密度，是将漂移速度 $v_d(k_0)$（(9.2.6)式）代入(9.2.8)的积分式中，将 k_0 作为变量 k，积分而得到. 由于(9.2.6)式中，$\sin kd$ 项对 k 是奇对称的，积分贡献为零，因此不再考虑. 最后得到

$$j = C\frac{e\,v_{d0}}{2\pi^2}\cdot\frac{2m^*k_BT}{\hbar^2}\int_0^{\pi/d}dk\cos kd\exp\left[-\frac{E_z(k)}{k_BT}\right]$$

$$= C\frac{e\,v_{d0}m^*k_BT}{\pi\hbar^2 d}\exp\left(-\frac{\Delta}{2k_BT}\right)\mathrm{I}_1\left(\frac{\Delta}{2k_BT}\right)$$

$$= \frac{n\,e\,v_{d0}\mathrm{I}_1(\Delta/2k_BT)}{\mathrm{I}_0(\Delta/2k_BT)},\tag{9.2.9}$$

其中

$$v_{d0} = \frac{\Delta\,e|\boldsymbol{E}|d^2\tau}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{1+\left(\frac{e|\boldsymbol{E}|d\tau}{\hbar}\right)^2}.\tag{9.2.10}$$

因此电流密度包括两部分，一部分是与电场强度 $|\boldsymbol{E}|$ 有关，包括在 v_{d0} 中，另一部分与温度有关，包括在 $\mathrm{I}_1/\mathrm{I}_0$ 中. 当电场很小时，$e|\boldsymbol{E}|d\tau/\hbar\ll 1$，则

$$v_{d0} = \frac{\Delta\,e|\boldsymbol{E}|d^2\tau}{2\hbar^2} = \frac{e|\boldsymbol{E}|\tau}{m_z^*},\tag{9.2.11}$$

其中 m_z^* 是在 z 方向微带带底的有效质量，

$$\frac{1}{m_z^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2E_z(k)}{\partial k^2}\bigg|_{k=0} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\Delta d^2}{2}.\tag{9.2.12}$$

因此又回到线性输运的结果(9.1.17)式. 当(9.2.10)式分母中的 $e|\boldsymbol{E}|\mathrm{d}\tau/\hbar=1$ 时，v_{d0} 达到极大. $|\boldsymbol{E}|$ 再增大时，v_{d0} 减小，也就是电流减小，如图9.2所示. v_{d0} 达到极大的条件正是布洛赫振荡的条件(9.2.2)式. 当温度升高时，(9.2.9)式中的 $\mathrm{I}_1/\mathrm{I}_0$ 项变小，也就是电流减小. 这是由于随着温度升高，在 $0<E<\Delta$ 能量范围内的电子数减少，对微带输运的贡献减小[5].

为了研究强场输运问题，雷啸霖等提出了一个普遍的平衡方程理论[6]. 在他们的平衡方程表述中，瞬态输运用两个参量描述：质心动量 $\boldsymbol{P}_d=N\boldsymbol{p}$ 和电子温度 T_e. 所有有关物理量，如平均漂移

速度 v_d，每个载流子的平均能量 h_e 等都表示为 $\boldsymbol{P}_d$ 和 T_e 的函数. 有效力和能量平衡方程取与时间有关的形式

$$\begin{cases} \dfrac{dv_d}{dt} = \dfrac{e|\boldsymbol{E}|(t)}{m_z^*} + A_i + A_p = f_v(t, P_d, T_e), \\ \dfrac{dh_e}{dt} = e|\boldsymbol{E}|(t)v_d - w = f_e(t, P_d, T_e), \end{cases} \tag{9.2.13}$$

其中 A_i，A_p 分别是电离杂质散射和声子散射对质心运动的阻尼项，m_z^* 是在 z 方向的平均有效质量，有

$$\frac{1}{m_z^*} = \frac{2}{N}\sum_k \frac{d^2E_z(k_z)}{dk_z^2} f(E, T_e), \tag{9.2.14}$$

其中 k_z 是 z 方向的波矢，$f(E,T_e)$是费米分布函数，

$$f(E, T_e) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/k_BT_e] + 1}. \tag{9.2.15}$$

E_F 是费米能量，电子能量 E 由(9.2.7)式给出. 因此粒子密度、平均漂移速度和平均能量分别为

$$\begin{cases} N = 2\sum_k f(E(\boldsymbol{k}), T_e), \\ v_d = \dfrac{2}{N}\sum_k v(k_z) f(E(\boldsymbol{k}), T_e), \\ h_e = \dfrac{2}{N}\sum_k E(\boldsymbol{k}) f(E(\boldsymbol{k}), T_e). \end{cases} \tag{9.2.16}$$

w 是电子系统到声子系统的能量损失率. 方程(9.2.13)有时称为雷-丁方程. 将雷-丁方程应用于超晶格的微带输运，由(9.2.16)式，可以得到

$$\frac{dv_d}{dt} = B_d\frac{dP_d}{dt} + B_T\frac{dT_e}{dt}, \tag{9.2.17}$$

其中

$$\begin{cases} B_d = \dfrac{2d}{N}\sum_k v(k_z)\left(\dfrac{\partial f}{\partial E}\right)\dfrac{\Delta}{2}\sin[(k_z - P_d)d], \\ B_T = \dfrac{2}{N}\sum_k v(k_z)\left(\dfrac{\partial f}{\partial T_e}\right). \end{cases} \tag{9.2.18}$$

类似地可以得到

$$\frac{\mathrm{d}h_e}{\mathrm{d}t}=C_d\frac{\mathrm{d}P_d}{\mathrm{d}t}+C_T\frac{\mathrm{d}T_e}{\mathrm{d}t}, \tag{9.2.19}$$

将(9.2.17)和(9.2.19)式代入方程(9.2.13)，就得到一组 P_d 和 T_e 联立的微分方程.

图9.3是雷等人用以上方程计算得到N-GaAs超晶格当 $t=0$ 时刻加上一个强场时，漂移速度 v_d 的时间响应[7]. 超晶格微带宽度 $\Delta=34.5$ meV，周期 $d=10$ nm. 由图可见，在电场小的情况下(曲线4和5)漂移速度逐渐地趋于稳态值. 而在电场大的情况下(曲线1)，在电场加上后0.1 ps时，瞬态漂移速度能达到稳态值的三倍，这种现象称为"过速"(overshoot). 过速的原因就是在这样短的时间内电子还来不及散射. 仔细的分析表明，在 $0.12\ \text{ps}<t<0.22\ \text{ps}$，平均有效质量 $1/m_z^*$ 变成了负值，这表明在这段时间内，由于电场的突然加速，使大部分电子运动到了布里渊区的边缘.

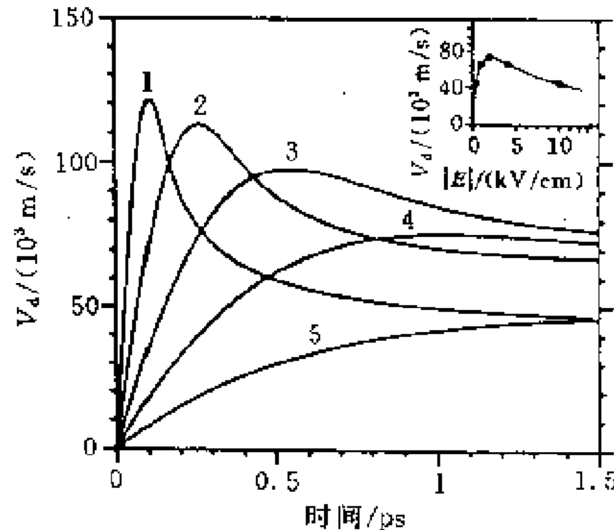


图9.3 N-GaAs超晶格当 $t=0$ 加一个强场时，v_d 的时间响应
曲线1-5分别对应电场强度10，4.2，2，1，0.45 kV/cm
插图是达到稳定后的漂移速度值

本书作者利用了简化的平衡方程研究了交流场下的超晶格的

微带输运[8]，得到了与实验相符的结果，并且发现在一定条件下，有可能实现 THz(10^{12} Hz)的电流共振. 实验[9]是用超晶格 GaAs/$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$，包含了 40 个周期 8 nm 宽的 GaAs 阱和 2 nm 厚的 AlGaAs 势垒层，微带宽度为 $\Delta=22$ meV. 电子密度为 3×10^{15} cm^{-3}. UCSB(圣巴巴拉加州大学)的自由电子激光器用作 THz 辐射源，产生几个 μs 脉宽的强 THz 辐射. 图 9.4 是当一个直流电压

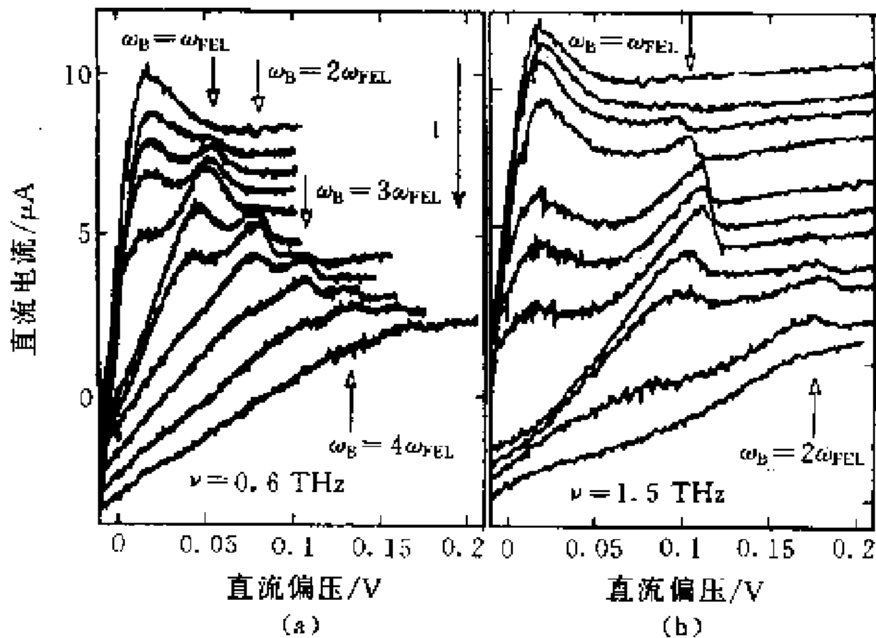


图 9.4　直流和交变电压同时加在超晶格上的直流电流-电压曲线
(a) 交变场频率为 0.6 THz；(b) 交变场频率为 1.5 THz
自上而下的曲线对应于激光(交变场)功率逐渐增加

和交流电压同时加在样品，测得的直流电流与直流偏压的关系[9]. (a)和(b)两个图分别对应于交流场频率 0.6 THz 和1.5 THz. 由图可见，当交变电场很小时(最上面的曲线)，直流电流-电压曲线类似于稳态情况(图 9.2). 随着交变电场的增加(曲线自上而下)，在 ω_B 等于自由电子激光频率 ω_{FEL}及其高次谐波时，出现了共振电流峰. ω_B 是布洛赫振荡角频率($eFa/\hbar$). 这表明，通过外界的交变场，能在超晶格中激发起布洛赫振荡.

我们取简化的平衡方程如下[10]：

$$
\begin{cases}
\dfrac{\mathrm{d}v_d}{\mathrm{d}t} = \dfrac{e|\boldsymbol{E}|(t)}{m^*(E)} - \dfrac{v_d}{\tau_v}, \\
\dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = e|\boldsymbol{E}|(t)v_d - \dfrac{E - E_\mathrm{T}}{\tau_E},
\end{cases}
\tag{9.2.20}
$$

其中 v_d 和 E 分别为电子的平均漂移速度和能量，

$$
m^*(E) = \frac{m_0^*}{1 - 2E/\Delta}, \quad m_0^* = \frac{2\hbar^2}{\Delta d^2}, \tag{9.2.21}
$$

$m^*(E)$是在 z 方向的有效质量，它是能量 E 的函数，

$$
E = \frac{\Delta}{2}(1 - \cos kd). \tag{9.2.22}
$$

E_T 是载流子的平均热能，

$$
E_\mathrm{T} = \frac{\Delta}{2}\left[1 - \frac{\mathrm{I}_1(\Delta/2k_\mathrm{B}T)}{\mathrm{I}_0(\Delta/2k_\mathrm{B}T)}\right]. \tag{9.2.23}
$$

上式的证明类似于(9.2.9)式. τ_p 和 τ_E 分别为电子的动量和能量散射的弛豫时间.

取实验所用超晶格的参量，以及 $E_\mathrm{T} = 0.05\Delta$，$\tau_v = 1.3$ ps，$\tau_E = 6.5$ ps. 在 $t = 0$ 时刻，加外电场

$$
|\boldsymbol{E}|(t) = |\boldsymbol{E}_0| + |\boldsymbol{E}_1|\cos\omega t. \tag{9.2.24}
$$

用数值方法解了平衡方程(9.2.20). 发现，在经过了初始的瞬态过程以后，达到了稳态.

图 9.5 是对 $|\boldsymbol{E}_0| = 50$ kV/m，$|\boldsymbol{E}_1| = 100$ kV/m，v_d 和 E 随时间的变化. 由图可见，在经过了大约 $5\tau_v$(6.5 ps)时间后，v_d 和 E 都趋于了稳态. 这个瞬态变化时间与雷的结果[7](图 9.3)一致，并且也有“过速”和“过热”的现象. 如果开始取 $|\boldsymbol{E}_1| = -1$ kV/cm，交变场方向相反，尽管初始的瞬态过程有很大不同，最后达到的稳态 v_d 和 E 与 $|\boldsymbol{E}_1| = 1$ kV/cm 的结果相位相差 180°. 对于较大的 $\boldsymbol{E}_0$ 和(或)$\boldsymbol{E}_1$，则需要较长的时间才能达到稳态.

在稳态时，$v_d(t)$是一个周期为 $T = 2\pi/\omega$ 的周期函数，它包含了直流项和 ω 的谐波项

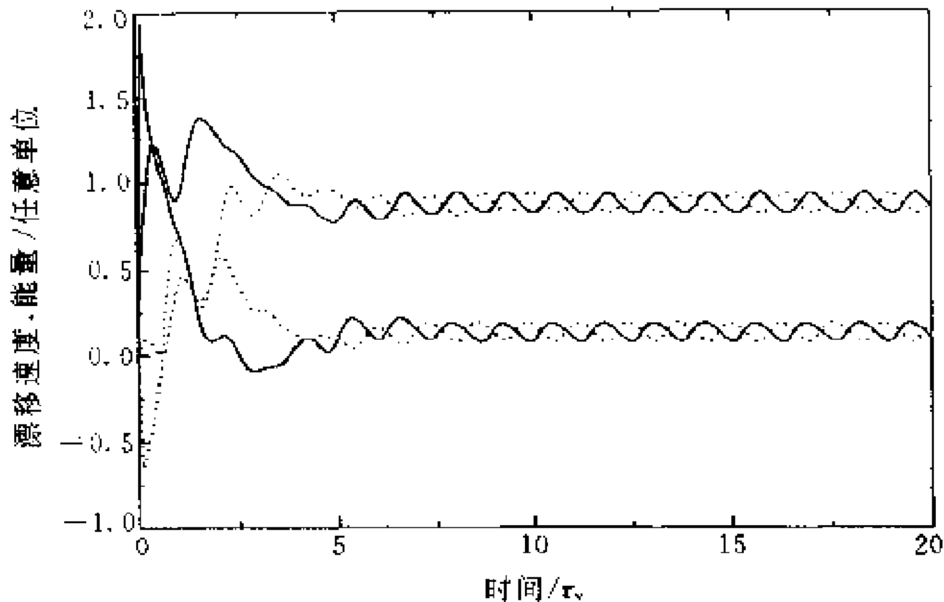


图9.5 $|E_0|=50$ kV/m, $|E_1|=100$ kV/m 时的 $v_d(t)$（上曲线）和 $E(t)$（下曲线）. 点线是 $|E_1|=-100$ kV/m 的结果

$$v_d(t) = v_{d0} + \sum_{n=1} v_n\cos(n\omega t + \phi_n). \qquad (9.2.25)$$

为了确定起见，假定所有的 v_n 都大于零，使得相位角 ϕ_n 惟一确定. 通过傅氏变换，可以由 $v_d(t)$ 求得所有的 v_{d0} 和 v_n，以及 $\cos\phi_n$. 如果 $\cos\phi_1<0$，则表示第1个谐波与驱动交变场反相，能量将由超晶格转移给交变场，交变场将被放大.

直流电流密度将由 $j_0=nev_{d0}$ 给出，n 是电子密度(10^{15} cm^{-3}). 图9.6是对于不同的 $|E_1|$ 值，直流电流-电场 $|E_0|$ 关系[9]. 由图可见，当交变电场增大时，在 $\omega_B=\omega, 2\omega, 3\omega, \cdots$ 处出现了直流电流共振峰，这与实验结果图 9.4 很好地相符. 图 9.7 是当 $|E_1|=200$ kV/m 时，4 个电流谐波分量 j_0, j_1, j_2, j_3 与电场 $|E_0|$ 的关系[8]. 由图可见，在 $\omega_B=\omega$ 处，j_1 和 j_2 的值都已经超过了 j_0 值.

图9.8 给出了 $|E_1|=200$ kV/m 时，$\cos\phi_n (n=1,2,3)$ 与电场 $|E_0|$ 的关系[8]. 由图可见，当 $\omega_B>\omega$ 时，$\cos\phi_1$ 变成了负值. 这说明有可能产生布洛赫振荡，能量由超晶格转给交变场，由图还可以找到 $\cos\phi_2$，$\cos\phi_3$ 变成负值的直流电场区域，表明有可能产生高次

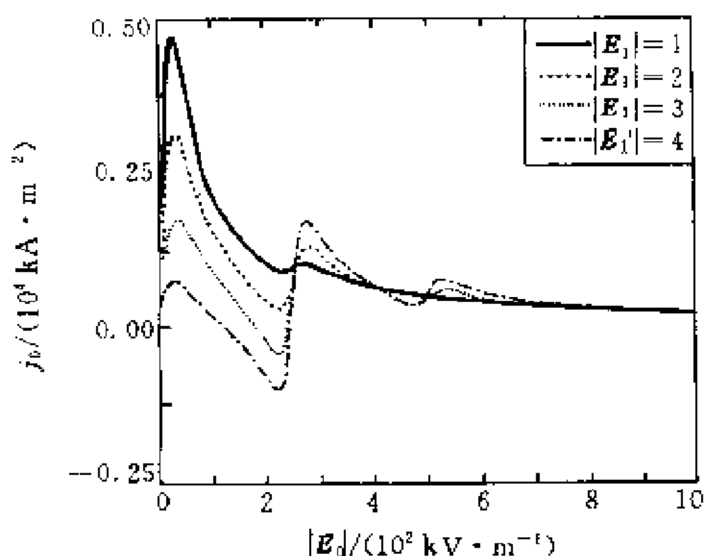


图 9.6　对于$|\boldsymbol{E}_1|=(1,2,3,4)\times10^2\,\mathrm{kV/m}$,直流电流-电场$|\boldsymbol{E}_0|$曲线

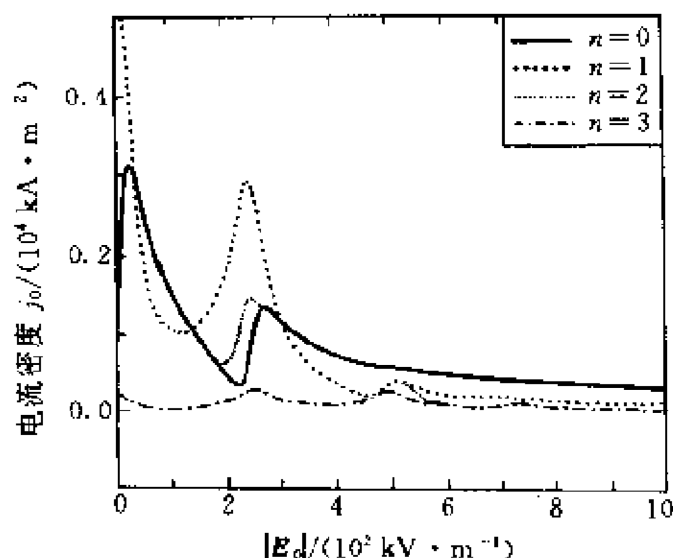


图 9.7　$|\boldsymbol{E}_1|=200\,\mathrm{kV/m}$ 时,电流密度分量 j_0,j_1,j_2,j_3 作为电场$|\boldsymbol{E}_0|$的函数

谐波振荡.

在方程(9.2.20)中,令左端等于 0,可以求得稳态解.求得的电流密度与(9.2.9)式完全相同,说明了平衡方程的普适性.读者不妨作为一个练习证明一下.

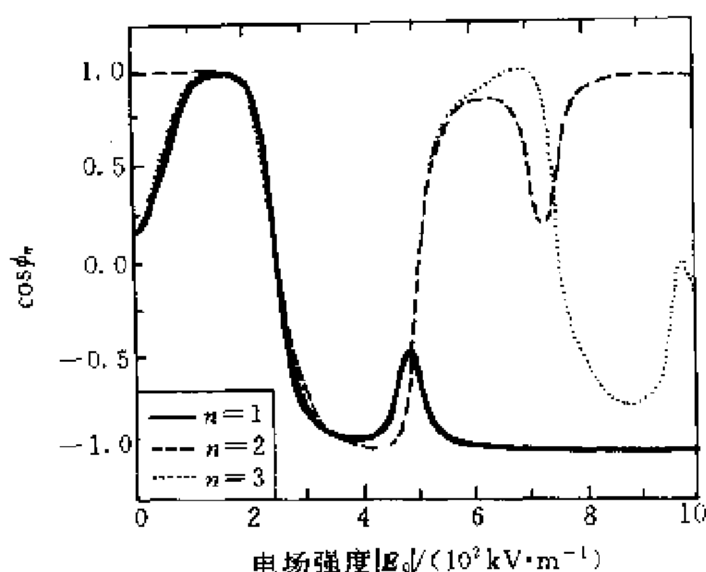


图 9.8 $|E_1|=200\ \mathrm{kV/m}$ 时，$\cos\phi_n(n=1,2,3)$作为电场$|E_0|$的函数

9.3 介观系统的量子输运

由于半导体微加工技术和生长技术的发展，使得器件的尺寸小于非弹性散射平均自由程，这时就进入了一个新的输运领域. 在这个领域里，系统的输运性质主要不是由电子-杂质或者电子-声子散射所决定，而是由可控制的电子波的散射所决定的，例如电子通道的几何形状，电子波的干涉，或者准束缚的单个杂质态等. 它们的输运性质完全不同于一般的扩散系统，而出现了一系列新的现象，如：零磁场下点接触的量子化电阻，弱磁场下弹道电子的聚焦，窄通道电阻霍尔电阻的淬灭，以及偏离精确的量子霍尔电阻值，等等. 这领域的实验发展与理论是一步步相联系的，所有的实验都用量子输运的 Landauer-Buttiker(L-B)公式分析. L-B 公式已经证明对于非相互作用电子系统是非常成功的，同时它又是非常简单直观的.

半导体低温下输运有两个长度标度，一个是由电子-杂质散射(弹性碰撞)决定的平均自由程. 在一个高质量的 GaAs/AlGaAs

调制掺杂异质结中，它能超过 10 μm. 如果器件的尺寸小于平均自由程时，电子的运动是弹道的. 另一个是由电子-声子散射(非弹性碰撞)决定的相关长度 l_ϕ，它一般为 0.1～1 μm 量级. 当器件的尺寸小于 l_ϕ 时，电子的运动由电子的波动和相干性质决定. 测量的电阻与透射概率 T 和反射概率 R 有关，这时不再可能像通常情况那样定义局域的化学势(电位)和局域电导率.

以下我们考虑二维电子气的输运，因此所有的导电区域，回路都是二维的. 考虑一个相干区域，它的尺度小于 l_ϕ，其中可以认为没有任何形式的散射. 它的两端通过两个理想的导电回路与两个电子库相连，两个电子库分别具有化学势 μ_1 和 μ_2，电压与化学势的关系为 $V=\mu/(-e)$. 假定导电区域的宽度为 w，导电区域以外是无穷高的势垒. 由于横向(设为 y 方向)的限制作用，电子在 y 方向的运动是量子化的，它的能量

$$E_n=\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{n\pi}{w}\right)^2. \qquad (9.3.1)$$

电子在导电方向(设为 x 方向)是自由运动的. 相对于第 n 个横向子能级，电子在 x 方向的运动波函数为

$$\psi_n(x)=a\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}+b\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}, \qquad (9.3.2)$$

其中 k 是波矢，等式右端的两项分别代表前向和后向运动的电子波. 电子的总能量为

$$E=\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{n\pi}{w}\right)^2+\frac{\hbar^2}{2m^*}k^2. \qquad (9.3.3)$$

当电子的费米能量 E_F 大于 E_n((9.3.1)式)时，则将有 n 个横向子能级所占据，我们称有 n 个电子通道. 由(9.3.3)式可见，对于一个固定的电子总能量 E，每一个通道中电子运动的波矢 k 是不同的.

考虑电子只在最低一个电子通道内运动的情形. 两个电子库的化学势有一个小的差，$\Delta\mu=\mu_1-\mu_2\ll\mu_1$，则电子将由库 1 流向库 2，产生电流

$$I=n(-e)v=\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}E}\right)\Delta\mu(-e)\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}T$$

$$= -\frac{e}{h}[(1-R)\mu_1 - T\mu_2] = \frac{e^2}{h}[(1-R)V_1 - TV_2],$$

$$(9.3.4)$$

其中 T 和 R 分别为导电区域的透射和反射概率. $\mathrm{d}n/\mathrm{d}E$ 是电子的态密度,对于一维运动的电子态((9.3.2)式),有

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}E} = \frac{1}{2\pi}\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}E}, \tag{9.3.5}$$

与速度 v 的表示式正好抵消,得到(9.3.4)式,这是一维量子运动的特点. 由(9.3.4)式可见,系统的导电性质完全由 T 和 R 决定,电导率的基本单位为 e^2/h.

将(9.3.4)式推广到有多个导电回路的系统,如图 9.9(a)所示,就得到

$$I_i = \frac{e}{h}\Big[(1-R_{ii})\mu_i - \sum_{j\neq i} T_{ji}\mu_j\Big], \tag{9.3.6}$$

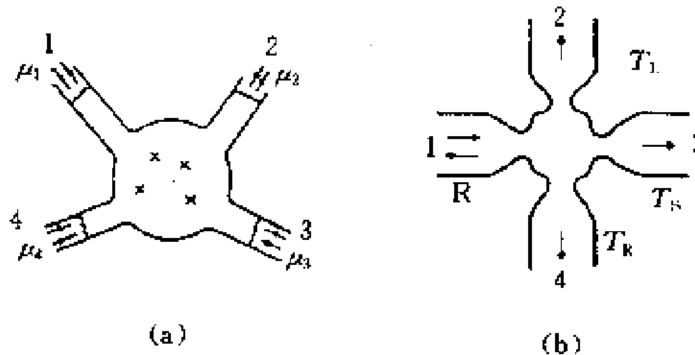


图 9.9 模型四端导体

(a) 一般情况; (b) 四端对称霍尔结

其中 I_i 表示第 i 个回路流出的电流,R_{ii}是由第 i 个回路流入电子的反射概率. T_{ji}表示电子由第 j 个回路注入,由第 i 个回路流出的概率. 以上公式就是著名的 Landauer-Buttiker 公式[11]. 注意在 Buttiker 的原文[11]中,定义 T_{ji}为电子由第i 个回路注入,由第 j 个回路流出的概率. 为了习惯上的方便,我们采用现在的表示. 在有一个垂直磁场存在的情况下,有一个磁通 Φ 穿过导电区域. 由电

流守恒和时间反演得出下列的对称关系，

$$R_{ii}(\Phi)=R_{ii}(-\Phi), \quad T_{ij}(\Phi)=T_{ji}(-\Phi). \qquad (9.3.7)$$

$-\Phi$ 表示磁场反向. 在(9.3.6)式中，令所有的 μ_i 都相等，则每一个回路中的电流 I_i 为零，由此得到求和规则

$$R_{ii}+\sum_{j\neq i}T_{ji}=1, \quad R_{ii}+\sum_{j\neq i}T_{ij}=1. \qquad (9.3.8)$$

将 Landauer-Buttiker 公式应用于图 9.9(a)所示的四端系统[11]. 假设电流由回路 1 注入，回路 3 流出，以及回路 2 注入，回路 4 流出，因此在条件

$$I_1=-I_3, \quad I_2=-I_4. \qquad (9.3.9)$$

下解方程(9.3.6). 注意到一共有 $R_{11},R_{22},\cdots,T_{12},T_{13},T_{14},\cdots$ 等 16 个反射和透射概率，利用求和公式(9.3.8)可以消去 6 个系数 $R_{33},R_{44},T_{13},T_{24},T_{31},T_{42}$，再利用条件(9.3.9)式可以得到下列表示式(推导过程比较繁琐)

$$\begin{cases} I_1=\alpha_{11}(V_1-V_3)-\alpha_{12}(V_2-V_4), \\ I_2=-\alpha_{21}(V_1-V_3)+\alpha_{22}(V_2-V_4), \end{cases} \qquad (9.3.10)$$

其中

$$\begin{cases} \alpha_{11}=\dfrac{e^2}{h}[(1-R_{11})-(T_{14}+T_{12})(T_{41}+T_{21})/S], \\ \alpha_{12}=\dfrac{e^2}{h}(T_{21}T_{43}-T_{41}T_{23})/S, \\ \alpha_{21}=\dfrac{e^2}{h}(T_{12}T_{34}-T_{14}T_{32})/S, \\ \alpha_{22}=\dfrac{e^2}{h}[(1-R_{22})-(T_{21}+T_{23})(T_{32}+T_{12})/S], \end{cases} \qquad (9.3.11)$$

以及

$$S=T_{12}+T_{14}+T_{32}+T_{34}=T_{21}+T_{41}+T_{23}+T_{43}. \qquad (9.3.12)$$

由对称关系(9.3.7)可以得到(9.3.10)式中的对角元系数在磁场

反演下是对称的，$\alpha_{11}(\Phi)=\alpha_{11}(-\Phi)$，$\alpha_{22}(\Phi)=\alpha_{22}(-\Phi)$，而非对角元系数满足 $\alpha_{12}(\Phi)=\alpha_{21}(-\Phi)$，所以满足 Onsager 关系.

在霍尔系数测量中，只测量在回路 1 和 3 中的电流，在回路 2 和 4 中的电流为零. 在(9.3.10)式中令 $I_2=0$，得到 $(V_1-V_3)=(\alpha_{22}/\alpha_{21})(V_2-V_4)$，再代入 I_1 的表示式，得到霍尔电阻

$$R_{13,24}=\frac{V_2-V_4}{I_1}=\frac{\alpha_{21}}{\alpha_{11}\alpha_{22}-\alpha_{12}\alpha_{21}}. \tag{9.3.13}$$

因为 α_{21} 在磁场反演下是不对称的，所以 $R_{13,24}$ 也是不对称的. 如果将电流回路(1,3)和电压回路(2,4)交换，则得到

$$R_{24,13}=\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}\alpha_{22}-\alpha_{12}\alpha_{21}}. \tag{9.3.14}$$

因此这两个电阻之和是对称的.

将(9.3.13)式推广到一般情况，Buttiker 给出

$$R_{mn,kl}=\frac{h}{e^2}\frac{T_{mk}T_{nl}-T_{nk}T_{ml}}{D}, \tag{9.3.15}$$

其中分母

$$D=\left(\frac{h}{e^2}\right)^2(\alpha_{11}\alpha_{22}-\alpha_{12}\alpha_{21})S. \tag{9.3.16}$$

如果将(9.3.11)式代入(9.3.16)式，就会发现 D 是一个关于 R 和 T 的一个复杂的表示式，

$$\begin{aligned}D=&T_{12}[T_{23}T_{34}+T_{24}(1-R_{33})]+T_{13}[T_{24}T_{32}+T_{34}(1-R_{22})]\\&+T_{14}[T_{24}(1-R_{33})+T_{21}(1-R_{33})+T_{23}T_{34}+T_{23}T_{31}],\end{aligned} \tag{9.3.17}$$

其中消去了概率 $R_{11},R_{44},T_{41},T_{42},T_{43}$. 由(9.3.15)和(9.3.16)式可见，由于 D 在磁场反演下是对称的，$R_{mn,kl}$ 只有在同时交换电流、电压回路后才是对称的.

Landauer-Buttiker 公式(9.3.6)推广到多通道的情形是直接的，只需要将其中的 $(1-R_{ii})$ 换成 $N-\sum\limits_{m,n}R_{ii,mn}$，$T_{ji}$ 换成 $\sum\limits_{m,n}T_{ji,mn}$，其中 N 是通道的总数，m 和 n 分别是第 i 和 j 个回路中的第 m 和 n 个通道.

为了要在实验上研究二维器件的输运性质，就必须用刻蚀的方法在调制掺杂异质结的平面上制造出各种图样（pattern），构成电子的导电区域和回路. 图 9.10 就是在 GaAs/AlGaAs 调制掺杂异质结上用刻蚀方法制造的窄导电回路结构[12]（图中心的细线），回路宽度为 75 nm. 制造这种回路结构有多种方法，见图 9.11.

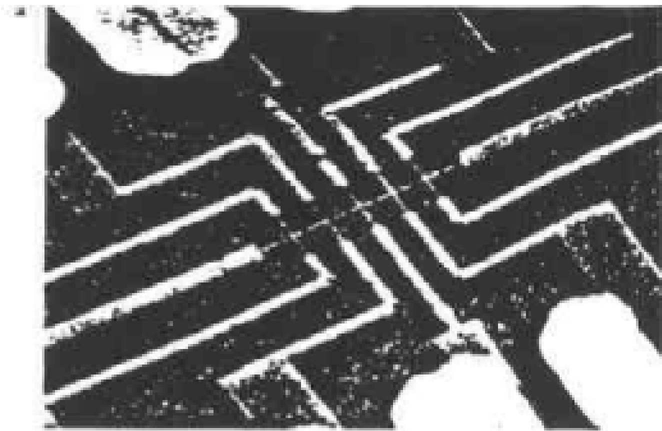


图 9.10 GaAs/AlGaAs 调制掺杂异质结构上的窄回路结构

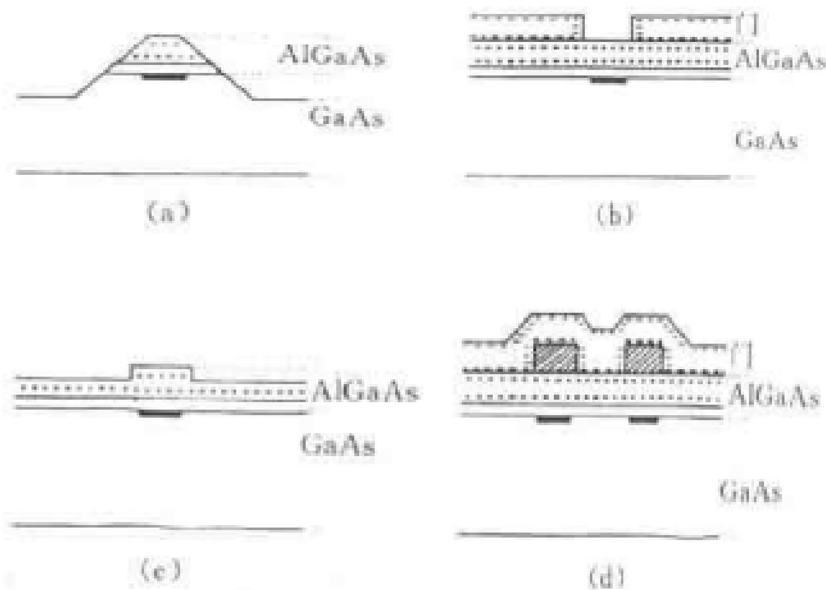


图 9.11 制造窄回路结构的 4 种方法的截面示意图. +表示正电离施主，宽黑色横线表示导电回路

以下我们用 Landauer-Buttiker 公式讨论霍尔电阻. 考虑如

图 9.9(b)所示的对称霍尔结. 由于 4 重对称性,我们有 $R_{11}=R_{22}=R_{33}=R_{44}=R$, $T_{12}=T_{23}=T_{34}=T_{41}=T_L$, $T_{21}=T_{32}=T_{43}=T_{14}=T_R$, 以及 $T_{13}=T_{31}=T_{24}=T_{42}=T_S$. 将以上结果代入(9.3.15)和(9.3.17)式,就得到霍尔电阻

$$R_{13,24}=\frac{h}{e^2}\frac{(T_L-T_R)}{[(1-R)^2+T_S^2-2T_LT_R]}. \qquad (9.3.18)$$

因此霍尔电阻是由在磁场下电子向左转和向右转的透射概率之差决定的. 这种差别是由磁场产生的对电子的洛伦兹力引起的.

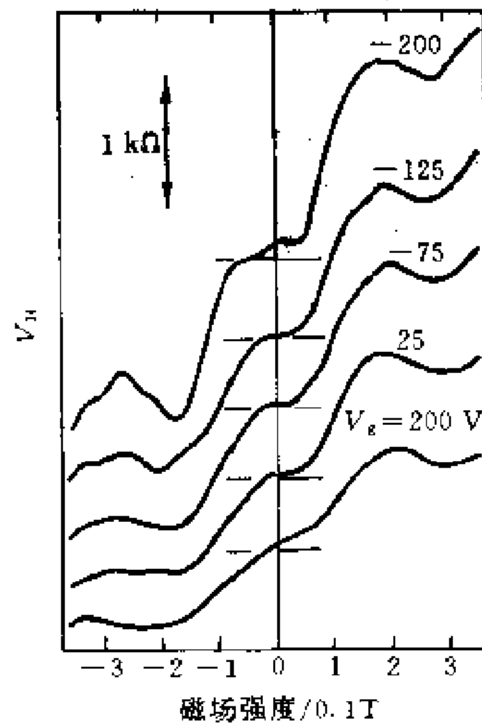


图 9.12 $T=4.2$ K 时对称霍尔结(图 9.9(b))的 V_H/I 作为磁场 B 的函数

实验发现,在某些情况下测量得到了霍尔电阻在磁场趋于 0 时为 0[13],如图 9.12 所示,不同的曲线对应于不同的栅极电压 V_g, 正向 V_g 越大,电子密度越大. 如果霍尔电阻 R_H 是常数,则 $V_H/I=R_HB$, V_H/I 应该与磁场 B 成线性关系. 但由图9.12可见,在 $V_g=-125\sim25$ V 之间($n=1.6\times10^{11}\sim2.2\times10^{11}$ cm^{-2}之间),在 B

≈ 0 附近，V_H/I 变平，这意味着 $R_H=0$. 这就是霍尔电阻的淬灭(quench). Chang 等提出[13]，这种淬灭是霍尔结的几何结构(如图 9.9(b)所示)所造成的电子特殊的散射性质引起的. 图 9.9(b)所示的霍尔结每一个出口处有一个瓶颈(又称为收窄，constriction)，电子通过这瓶颈后，会有一个准直(collimation)效应. 也就是不论电子初始速度是什么方向，经过瓶颈后，向前方向运动的电子数目将大大增加，如图 9.13(a)所示. 这样就增加了 T_S，减小了 T_L 和 T_R. 其次由于电子在 45°壁上的反射，使得原来应该进入左回路的电子转向到相反的右回路，减小了 T_L 与 T_R 之差. 如图 9.13(b)所示. 这两个因素加起来，使得(9.3.18)式中的分子趋于零，使霍尔电阻淬灭.

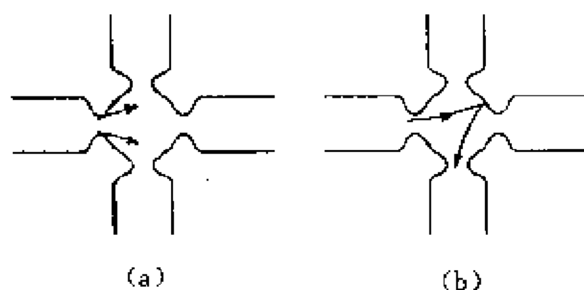


图 9.13　霍尔电阻淬灭的两个机制

(a) 收窄-喇叭口结构造成的电子束准直；(b) 45°壁的反射使电子进入相反的回路

电子通过收窄-喇叭口结构的准直效应已经由许多实验证明，预期有许多实际应用，如在二维电子气平面内的电子聚集、透镜等. 这个效应可以用电子的横向子能级能量((9.3.1)式)随回路宽度 w 变化加以解释. 这个过程如图 9.14 所示. 在宽回路处，在费米能量 E_F 下有 3 个横向子能级被占据，因此有 3 个通道，如图左所示. 当回路逐渐变窄时，横向子能级能量增大，费米能级以下只有 2 个通道，如图中所示. 当回路再变宽时，由于电子的绝热运动，电子仍停留在最低的 2 个子能级，虽然这时已经有第 3 个子能级可填充，如图右所示. 由于能量守恒，横向能量降低了，纵向能量增加，使得波矢 k 增加，如(9.3.3)式所示. 电子趋于准直运动.

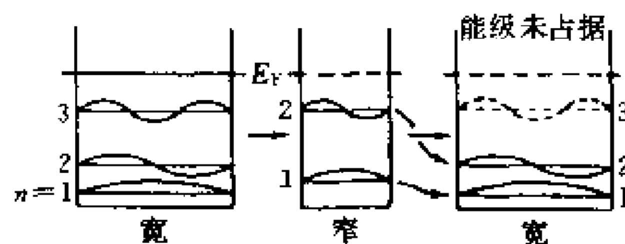


图 9.14 电子准直效应的量子力学解释

在强磁场和低温下可以观察到量子霍尔效应，也就是霍尔电阻 R_{xy} 作为磁场 B 的函数，出现平台，平台处的值精确地等于 h/e^2i（i 为整数），纵向电阻 R_{xx} 在霍尔电阻平台处趋于零，如图 9.15(b)所示. 但是 Chang 等发现[14]在窄回路结构上测量子霍尔效应时，霍尔电阻会偏离精确的 h/e^2i 值，如图 9.15(a)所示. 由

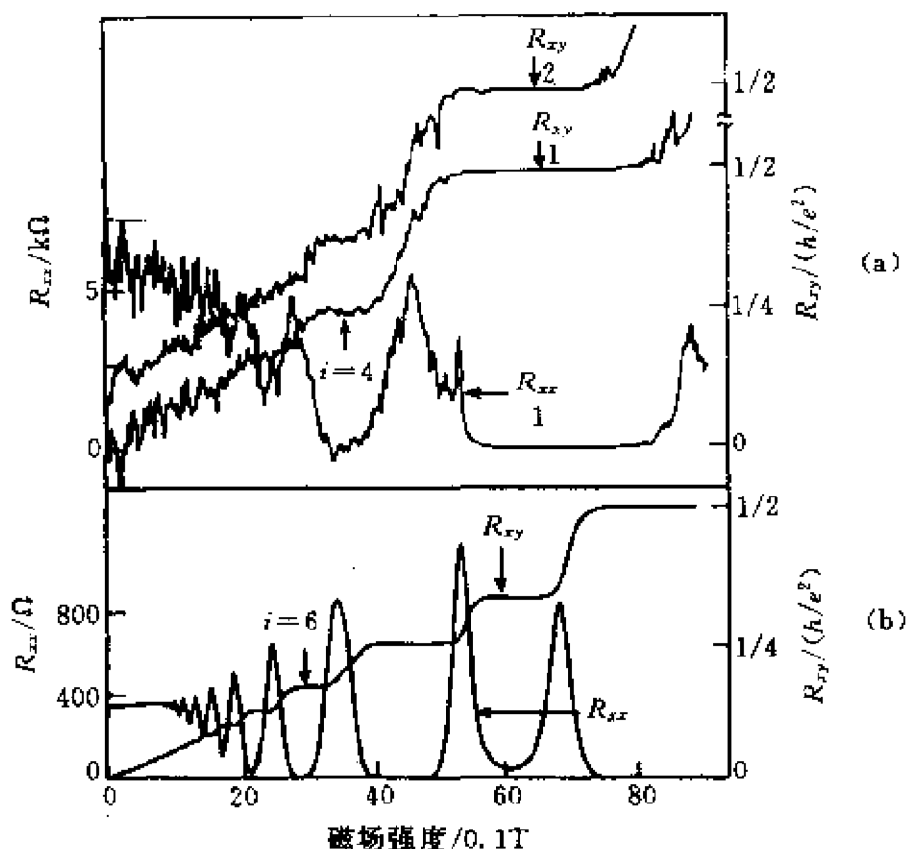


图 9.15 340 mK 下 R_{xx} 和 R_{xy} 作为磁场的函数

(a) 窄回路器件 1 和 2 的结果；(b) 宽器件的结果

图可见，$i=4$ 量子霍尔平台不再是平的，而是绕着精确值有一个大约 250 Ω 的涨落. R_{xx}虽极小也出现涨落，并且在某个磁场处变成负值. 而 $i=2$ 量子霍尔平台与正常情况相同.

同样可以用 Landauer-Buttiker 公式来讨论这一现象. 在强磁场下，电子横向运动的波函数趋于回路的边界，形成所谓的边缘态. 这可以解一个量子力学在磁场下的稳态问题得到，量子态波函数的中心位于 $k\hbar c/eB$，其中 k 是电子的波矢，B 是磁场强度. 在回路的相对两个边界处，电子沿相反方向运动. 假设磁场指向纸面，则在理想情况下(见图 9.9(b))，有

$$T_{14}=T_{21}=T_{32}=T_{43}=1. \qquad (9.3.19)$$

其他的反射和透射概率都为零，如图 9.16(a)所示. 由(9.3.6)式得到

$$\begin{cases} I_1=\dfrac{e^2}{h}(V_1-V_2)=I, \\ I_2=\dfrac{e^2}{h}(V_3-V_4)=I, \\ I_3=\dfrac{e^2}{h}(V_2-V_3)=0, \\ I_4=\dfrac{e^2}{h}(V_4-V_1)=0. \end{cases} \qquad (9.3.20)$$

由(9.3.20)式得到精确的量子霍尔电阻值

$$R_{xy}=\frac{(V_4-V_2)}{I}=\frac{h}{e^2}. \qquad (9.3.21)$$

按照 Buttiker[15]，偏离精确霍尔电阻值的原因是由于一次简单的散射，如图 9.16(b)所示. 假设在导电区中心有一个准束缚杂质态，它将引起相对两个电子流的隧穿，使得

$$T_{43}=T_{21}=1, \quad T_{14}=T_{32}=1-\varepsilon, \quad T_{12}=T_{34}=\varepsilon, \qquad (9.3.22)$$

其中 ε 为一小量. 电流为

$$I_1 = \frac{e^2}{h}(V_1 - V_2), \quad I_2 = \frac{e^2}{h}[V_2 - \varepsilon V_1 - (1-\varepsilon)V_3],$$

$$I_3 = \frac{e^2}{h}(V_3 - V_4), \quad I_4 = \frac{e^2}{h}[V_4 - \varepsilon V_3 - (1-\varepsilon)V_1],$$

$$(9.3.23)$$

由此得到霍尔电阻

$$R_H = \frac{h}{e^2}\frac{1-2\varepsilon}{1-\varepsilon}. \qquad (9.3.24)$$

$T_{14}=T_{21}=T_{32}=T_{43}=1$,其它为 0

(a)

$T_{43}=T_{21}=1$, $T_{12}=T_{34}=\varepsilon$,
$T_{14}=T_{32}=1-\varepsilon$, 其它为 0

(b)

图 9.16 量子霍尔效应 (a) 理想回路；(b) 有一个散射中心的非理想回路

通过以上一些例子的讨论，说明 Landauer-Buttiker 公式在分析实验结果时起了很大的作用，这领域的实验发展是与理论一步步相联系的. 为了定量地分析实验，还需结合具体的系统，具体计算透射和反射概率与几何形状，散射中心等等的关系.

9.4 量子波导理论

这一节主要介绍具体计算一个介观系统的透射概率 T 和反射概率 R 的方法. 假定系统的尺寸小于相干长度 l_ϕ，因此系统中没有杂质或者声子的散射，输运性质完全由电子的波动性质和系统的几何形状决定.

首先考虑一维输运的极限情况. 如果回路的宽度 w 足够小，

由(9.3.1)式，横向子能级第一激发态($n=2$)与基态($n=1$)的能量之差远大于电子的费米能量 E_F，则可以认为电子只占据横向基态子能级，也就是只有一个通道，而忽略其他通道，电子可看作一维运动. 其次假定回路的曲率半径不是太小，在一个回路里电子的波函数可以用(9.3.2)式描写，系数 a 和 b 是常数，不因回路的弯曲而变化. 对于这样一维电子波输运，我们提出了在回路的交点处，各回路中的电子波函数所必须满足的两个方程[16]，

$$\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = \cdots = \psi_n, \tag{9.4.1}$$

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} = 0, \tag{9.4.2}$$

其中假定了回路交点处共有 n 个回路，ψ_i 是第 i 个回路中的波函数在交点处的值. (9.4.2)式的 $\partial\psi_i/\partial x_i$ 是第 i 个回路波函数的微商在交点处的值. 为确定起见，规定所有的坐标 x_i 都是指向或者背向交点. (9.4.1)式表示在交点处波函数值相等. $\partial\psi_i/\partial x_i$ 代表电子流密度，(9.4.2)式表示所有流向节点的电子流密度之和必须等于流出节点的电子流密度之和，也就是电子流守恒.

方程(9.4.1)和(9.4.2)是普遍的，它们适用于任意的一维网络的输运. 下面我们考虑几种情形[16]：

1. Aharonov-Bohm 环，如图 9.17(a)所示. 图中 L_1 和 L_2 是上、下两个通道的长度.

首先考虑没有垂直磁场的情形. 在回路 1,2,3,4 中电子的波函数分别为

$$\begin{cases} \psi_1 = e^{ikx} + a e^{-ikx}, \\ \psi_2 = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}, \\ \psi_3 = d_1 e^{ikx} + d_2 e^{-ikx}, \\ \psi_4 = g e^{ikx}. \end{cases} \tag{9.4.3}$$

在 ψ_1 中 e^{ikx} 项的系数取为 1，表示单位电子波输入系统，a 是在节点 A 处的反射波系数. 在 ψ_4 中，只有从节点 B 处流出的电子波，没有流入的电子波，所以只有一项，g 是透射波的系数. a, c_1, c_2,

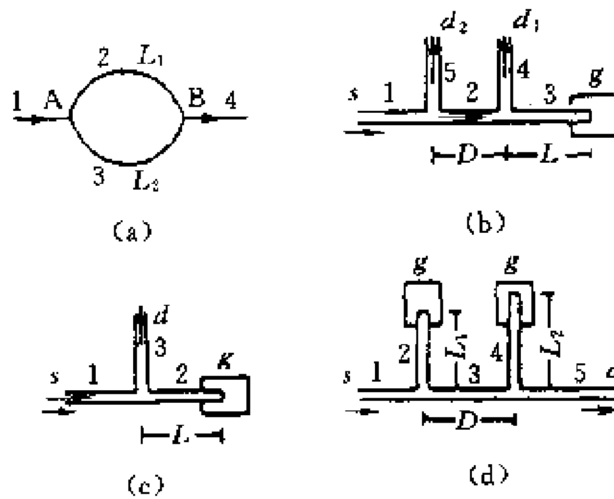


图 9.17 几种一维介观系统：(a) Aharonov-Bohm 环；(b) 量子干涉晶体管
(c) 有 2 个漏极的量子干涉晶体管；(d) 有 2 个栅极的量子干涉晶体管

…,g 是待定系数.

利用方程(9.4.1)和(9.4.2),可以写出在节点 A 和 B 处波函数满足的方程. 注意在每一回路中,坐标 x 的原点和方向可以任意取,但取定以后不得再改变.

$$\begin{cases} 1+a=c_1+c_2, \\ 1+a=d_1+d_2, \\ 1-a=c_1-c_2+d_1-d_2, \\ c_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}kL_1}+c_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kL_1}=g, \\ d_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}kL_2}+d_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kL_2}=g, \\ c_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}kL_1}-c_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kL_1}+d_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}kL_2}-d_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kL_2}=g. \end{cases} \tag{9.4.4}$$

我们一共有 6 个待定系数,由方程(9.4.1)和(9.4.2)给出的方程个数也是 6 个,因此解是确定的. 在一般情况下,不论回路数和节点数为多少,方程(9.4.1)和(9.4.2)总是给出与待定系数数目相同的方程. 由(9.4.4)方程组,求得反射波和透射波的系数

$$\begin{cases} a=\dfrac{1}{\Delta}(-8+3\mathrm{e}^{\mathrm{i}kL}+3\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kL}+\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\delta L}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\delta L}), \\ g=\dfrac{16\mathrm{i}}{\Delta}\sin\dfrac{kL}{2}\cos\dfrac{k\delta L}{2}, \end{cases} \tag{9.4.5}$$

其中

$$\begin{cases} L = L_1 + L_2, \quad \delta L = L_2 - L_1, \\ \Delta = 8 - e^{ikL} - 9e^{-ikL} + e^{ik\delta L} + e^{-ik\delta L}. \end{cases} \tag{9.4.6}$$

由(9.4.5)和(9.4.6式求得透射概率

$$\begin{cases} T = |g|^2 = \dfrac{64}{\Delta^2}(1 - \cos kL)(1 + \cos k\delta L), \\ \Delta^2 = 4[(4 - 5\cos kL + \cos k\delta L)^2 + (4\sin kL)^2]. \end{cases} \tag{9.4.7}$$

同样可以求得反射概率 $R=|a|^2$,并且有 $T+R=1$.

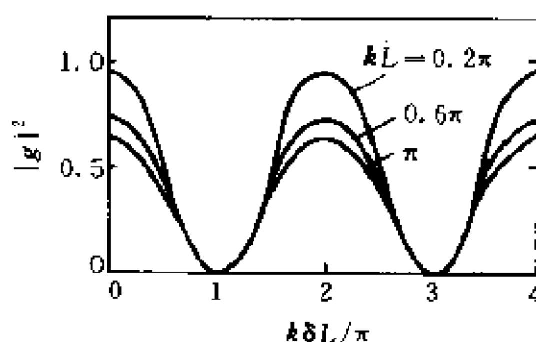


图 9.18 无磁场的 A-B 环中,T 作为 $k\delta L$ 的函数.不同曲线对应于不同的 kL

图 9.18 是透射概率 T 作为 $k\delta L$ 的函数[16],不同曲线对应于不同的 kL. 由图可见,T 随着 $k\delta L$ 作周期性的变化,周期为 $k\delta L=2\pi$. 当 $kL=0.2\pi$ 时,T 的振幅接近于 1. 它的物理意义是清楚的,当电子波由回路 1 流入时,在节点 A 处,分为两部分分别流入回路 2 和 3,再在节点 B 处会合. 由于回路 2 和 3 的长度 L_1 和 L_2 不等,到达 B 的两支电子波就有一个相位差 $k\delta L$. 当相位差为 0 或者 2π 时,2 个电子波振幅相加,从回路 4 流出电子波振幅最大,T 最大. 当相位差为 π 时,2 个电子波振幅相消,T 为 0. 从这个简单的例子可以看出,介观系统的输运性质完全由电子波的干涉性质决定.

当有一个垂直磁场 B 存在时,也就是有一个磁通 Φ 穿过环. 一维情况下,有磁场的薛定谔方程可以写为

$$\frac{1}{2m^*}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}-\frac{e\Phi}{cL}\right)^2\psi(x)=E\psi(x),\qquad(9.4.8)$$

其中 $\Phi=BS$,S 是环的面积. 解(9.4.8),得到电子波函数仍是平面波,具有波矢 k_1,它的本征能量

$$E=\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_1-\frac{e\Phi}{\hbar cL}\right)^2.\qquad(9.4.9)$$

它必须等于入射电子的能量$\hbar^2k^2/2m^*$,因此

$$k_1=k+\frac{e\Phi}{\hbar cL},\qquad(9.4.10)$$

对于在环中沿相反方向运动的电子,它的波矢

$$k_2=k-\frac{e\Phi}{\hbar cL}.\qquad(9.4.11)$$

同样写出回路 1—4 中的电子波函数,

$$\begin{cases}\psi_1=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}+a\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx},\\ \psi_2=c_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_1x}+c_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_2x},\\ \psi_3=d_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_2x}+d_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_1x},\\ \psi_4=g\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}.\end{cases}\qquad(9.4.12)$$

经过类似的计算,在条件 $L_1=L_2=L/2$ 下,得到

$$\begin{cases}T\approx\dfrac{64}{\Delta^2}(1-\cos kL)(1+\cos\varphi),\\ \Delta^2=4[(1+4\cos\varphi-5\cos kL)^2+(4\sin kL)^2],\\ \varphi=(k_2-k_1)\dfrac{L}{2}=-\dfrac{e\Phi}{\hbar L}.\end{cases}$$

(9.4.13)

图 9.19 是透射概率 T 作为 φ 的函数[16],不同曲线对应于不同的 kL. 由图可见,T 随着 φ 作周期性的振荡,周期为 $\varphi=2\pi$,也就是 $\Phi=hc/e$. 这是半导体 Aharonov-Bohm 效应的基本结果[17],磁通量 Φ 的振荡周期与环的大小无关. 由图 9.19 可见,对不同的 kL,T 的振荡曲线的形状是不同的,它一般还包含高次谐波的分

量.

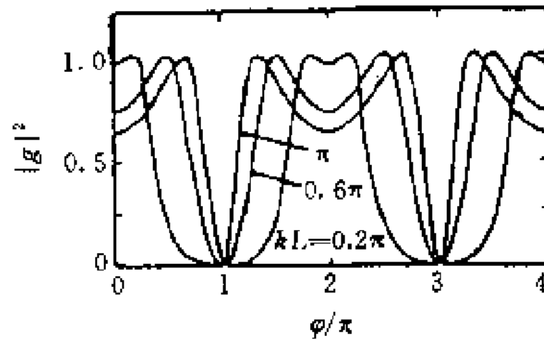


图 9.19　磁场下 A-B 环中，T 作为 φ 的函数.不同曲线对应于不同的 kL

2. 量子干涉器件，如图 9.17(b)所示. 一般的场效应晶体管，栅极(g)位于源极(s)与漏极(d)之间，通过改变栅极上的电压，控制由源极至漏极的电流. 而量子干涉晶体管的栅极可以放在由源极至漏极的旁路上. 写出各回路上的电子波函数，

$$\begin{cases}\psi_1 = e^{ikx} + a e^{-ikx}, \\ \psi_2 = c\sin[k(x-L)], \\ \psi_3 = g e^{ikx},\end{cases} \tag{9.4.14}$$

其中回路 2 是一条"死"路，距离 L 由栅极电压控制. 波函数在回路端的值为零，因此 ψ_2 用一个驻波表示，当 $x=L$，$\psi_2=0$.

利用方程(9.4.1)和(9.4.2)，写出在交点处波函数满足的方程，

$$\begin{cases}1 + a = -c\sin kL, \\ 1 + a = g, \\ 1 - a + \mathrm{i}c\cos kL = g.\end{cases} \tag{9.4.15}$$

求得

$$g = \frac{2\sin kL}{2\sin kL + \mathrm{i}\cos kL}. \tag{9.4.16}$$

透射概率 T 随 kL 作周期振荡，振荡周期为 $kL=\pi$. 因此通过改变栅压，改变回路 2 的长度 L，就能达到调制源-栅电流的目的. 这是由于电子流由回路 1 到达交点后，分成二路，一路经过回路 2 由栅

极反射回交点，与第2路电子发生干涉，决定了由回路3流出电子流的大小．至于一些更复杂的量子干涉器件，如9.17(c)(d)所示可以作类似的讨论，见文献[16]．量子干涉器件在提出的初期[18]，引起了人们广泛的兴趣．但是以后发现，它有一些比较要害的限制条件，如要求低温(<5 K)下工作，即使一个杂质原子也会对它的振荡特性产生重要的影响，使它难以达到统一的工作条件．此外它是一个高阻器件，最大准许电流2.7 μA不足以驱动其他器件工作．

实际介观器件的回路是有一定宽度的，因此必须考虑宽度的效应．为此我们提出了计算二维量子波导透射概率和反射概率的方法：传输矩阵方法[19,20]和散射矩阵方法[21]．假定有一个T型结构，如图9.20所示．在左端和右端回路A和B中，电子波函数可

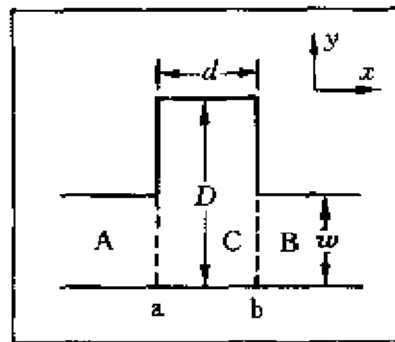


图9.20　T型结构

以分别表示为

$$\begin{cases}\psi^{A}(x,y)=\sum_{n=1}^{N}(a_n^{A}e^{ik_nx}+b_n^{A}e^{-ik_nx})\sqrt{\frac{2}{w}}\sin\frac{n\pi y}{w},\\ \psi^{B}(x,y)=\sum_{n=1}^{N}(a_n^{B}e^{ik_nx}+b_n^{B}e^{-ik_nx})\sqrt{\frac{2}{w}}\sin\frac{n\pi y}{w},\end{cases}\tag{9.4.17}$$

其中k_n是纵向波矢，满足(9.3.3)式．在一般情况下，k_n可以是虚数，代表在x方向传输的是衰减态．N是计算的通道总数．

定义传输矩阵 M,有

$$\begin{pmatrix} A_a \\ A_b \end{pmatrix} = M\begin{pmatrix} B_a \\ B_b \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} M_1 & M_3 \\ M_2 & M_4 \end{vmatrix} \cdot \begin{pmatrix} B_a \\ B_b \end{pmatrix}, \qquad (9.4.18)$$

其中 A_a 是系数 $a_1^A, a_2^A, \cdots, a_n^A$ 组成的列矩阵,它代表 A 回路中的 a 系数,A_b,B_a 和 B_b 也类似地定义. 因此 M 是一个 $2N\times 2N$ 维的矩阵,它将在回路 A 和 B 中电子波的振幅联系了起来. 如果回路 B 是输出端,则 $B_b=0$,因为它们代表了背向传输的波. 由(9.4.18)式得到

$$A_a = M_1 B_a, \quad A_b = M_2 B_a. \qquad (9.4.19)$$

如果已知了矩阵 M_1 和 M_2,则穿透概率和反射概率就容易地求得. 例如:假定在回路 A 中以基态($n=1$)模注入,则矩阵 A_a,A_b 和 B_a 分别为

$$A_a = \begin{pmatrix} k_1^{-1/2} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad A_b = \begin{pmatrix} r_{11}k_1^{-1/2} \\ r_{21}k_2^{-1/2} \\ \vdots \\ r_{n1}k_n^{-1/2} \end{pmatrix}, \quad B_a = \begin{pmatrix} t_{11}k_1^{-1/2} \\ t_{21}k_2^{-1/2} \\ \vdots \\ t_{n1}k_n^{-1/2} \end{pmatrix}, \qquad (9.4.20)$$

其中 r_{n1}代表由第 1 个模输入,由第 n 个模反射波的振幅,t_{n1}代表由第 1 个模输入,由第 n 个模穿透波的振幅. k_n 因子的引入是为了保证流守恒条件 $T+R=1$. 因为 A_a 是已知的,则由(9.4.19)式得,

$$B_a = M_1^{-1}A_a, \quad A_b = M_2 B_a. \qquad (9.4.21)$$

透射概率和反射概率等于,

$$T = |t_{11}|^2, \quad R = |r_{11}|^2. \qquad (9.4.22)$$

如果在回路 A 中有 2 个横向模的电子注入,则需要分别取

$$A_a = \begin{pmatrix} k_1^{-1/2} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad A_a = \begin{pmatrix} 0 \\ k_2^{-1/2} \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}. \qquad (9.4.23)$$

分两次分别计算 r_{n1},t_{n1} 和 r_{n2},t_{n2}. 总的透射概率和反射概率：

$$T=\sum_{i,j=1}^{2}|t_{ij}|^2,\quad R=\sum_{i,j=1}^{2}|r_{ij}|^2. \tag{9.4.24}$$

电流守恒条件为

$$\sum_{i=1}^{2}[|t_{ij}|^2+|r_{ij}|^2]=1,\quad j=1,2. \tag{9.4.25}$$

以上方法可直接推广到有任意个横向模电子注入的情形.

散射矩阵的方法[23]是定义散射矩阵 S，有

$$\begin{pmatrix}A_b\\B_a\end{pmatrix}=S\begin{pmatrix}A_a\\B_b\end{pmatrix}. \tag{9.4.26}$$

也就是散射矩阵是将所有输出波的振幅和输入波的振幅联系了起来. 已知了散射矩阵，则由回路 A 输入第 m 个模电子，由回路 B 输出第 n 个模电子的透射概率以及回路 A 第 n 个模电子的反射概率为

$$T_{nm}=|S_{n+N,m}|^2,\quad R_{nm}=|S_{n,m}|^2. \tag{9.4.27}$$

传输矩阵方法不仅适用于如图 9.20 所示的二端结构，而且适用于具有多个回路的多端结构.

下面以图 9.20 中 T 型结构为例说明如何计算传输矩阵或散射矩阵. T 型结构的中心区域 C 的宽度为 D，长度为 d，其中的电子波函数为

$$\psi^{C}(x,y)=\sum_{n=1}^{N}(a_n^{C}e^{iK_nx}+b_n^{C}e^{-iK_nx})\sqrt{\frac{2}{D}}\sin\frac{n\pi y}{D}, \tag{9.4.28}$$

其中 K_n 满足

$$E=\frac{\hbar^2K^2}{2m^*}+\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{n\pi}{D}\right)^2. \tag{9.4.29}$$

因为 $D\neq w$，因此 $K_n\neq k_n$. 在区域 A 和 C 的交界处 a，两个区中的波函数应满足边界条件

$$\sum_{n=1}^{N}(a_n^{\mathrm{A}}+b_n^{\mathrm{A}})\sqrt{\frac{2}{w}}\sin\left(\frac{n\pi y}{w}\right)=\sum_{n=1}^{N}(a_n^{\mathrm{C}}+b_n^{\mathrm{C}})\sqrt{\frac{2}{w}}\sin\left(\frac{n\pi y}{w}\right),\tag{9.4.30}$$

$$\sum_{n=1}^{N}k_n(a_n^{\mathrm{A}}-b_n^{\mathrm{A}})\sqrt{\frac{2}{w}}\sin\left(\frac{n\pi y}{w}\right)=\sum_{n=1}^{N}K_n(a_n^{\mathrm{C}}-b_n^{\mathrm{C}})\sqrt{\frac{2}{w}}\sin\left(\frac{n\pi y}{w}\right)\tag{9.4.31}$$

由于 $D>w$，在交界线的上部波函数值为零，因此在(9.4.30)式的两边乘以$\sqrt{\frac{2}{w}}\sin\left(\frac{m\pi y}{w}\right)$，并由 0 至 w 对 y 积分，得到

$$a_m^{\mathrm{A}}+b_m^{\mathrm{A}}=\sum_{n=1}^{N}Q_{nm}(a_n^{\mathrm{C}}+b_n^{\mathrm{C}}),\tag{9.4.32}$$

其中

$$Q_{nm}=\frac{2}{\sqrt{wD}}\int_0^w\sin\frac{n\pi y}{D}\sin\frac{m\pi y}{w}\mathrm{d}y.\tag{9.4.33}$$

另一方面，在交界线的上部波函数对 x 的微商值不一定为零. 因此在(9.4.31)式的两边分别乘以$\sqrt{\frac{2}{D}}\sin\frac{m\pi y}{D}$，并由 0 至 D 对 y 积分，得到，

$$\sum_{n=1}^{N}Q_{mn}k_n(a_n^{\mathrm{A}}-b_n^{\mathrm{A}})=K_m(a_m^{\mathrm{C}}-b_m^{\mathrm{C}}).\tag{9.4.34}$$

(9.4.32)和(9.4.34)式一共有 $2N$ 个方程，它们足够将分界两边的区域(A 和 C)波函数的振幅联系起来，求得传输矩阵或者散射矩阵.

(9.4.32)和(9.4.34)式可以写成矩阵形式，

$$\begin{cases}A_a+A_b=Q^{\mathrm{T}}(C_a+C_b),\\ Qk(A_a-A_b)=K(C_a-C_b),\end{cases}\tag{9.4.35}$$

其中 Q 是由 Q_{mn}((9.4.33)式)组成的矩阵，Q^{T} 是 Q 的转置矩阵，k 和 K 是对角矩阵，对角矩阵元分别为 k_n 和 K_n，A_a，A_b，C_a，C_b 分别为 A 端和 C 端波函数系数组成的单列矩阵. 由(9.4.35)第二式，

有

$$A_a - A_b = k^{-1}Q^{-1}K(C_a - C_b). \tag{9.4.36}$$

由此就得到

$$\begin{cases} A_a = \dfrac{1}{2}(M^+ + M^-)C_a + \dfrac{1}{2}(M^+ - M^-)C_b, \\ A_b = \dfrac{1}{2}(M^+ - M^-)C_a + \dfrac{1}{2}(M^+ + M^-)C_b, \end{cases} \tag{9.4.37}$$

其中

$$M^+ = Q^{\mathrm{T}}, \quad M^- = k^{-1}Q^{-1}K. \tag{9.4.38}$$

同样由(9.4.35)式反过来，得到

$$\begin{cases} C_a = \dfrac{1}{2}(N^+ + N^-)A_a + \dfrac{1}{2}(N^+ - N^-)A_b, \\ C_b = \dfrac{1}{2}(N^+ - N^-)A_a + \dfrac{1}{2}(N^+ + N^-)A_b, \end{cases} \tag{9.4.39}$$

其中

$$N^+ = (Q^{\mathrm{T}})^{-1}, \quad N^- = K^{-1}Qk. \tag{9.4.40}$$

根据传输矩阵的定义(9.4.18)式，由(9.4.37)式可以直接得到电子穿过 A 和 C 区界线时的传输矩阵

$$M_1 = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} M^+ + M^- & M^+ - M^- \\ M^+ - M^- & M^+ + M^- \end{vmatrix}. \tag{9.4.41}$$

根据散射矩阵的定义(9.4.26)式，由(9.4.39)第二式，有

$$A_b = -(N^+ + N^-)^{-1}(N^+ - N^-)A_a + 2(N^+ + N^-)^{-1}C_b. \tag{9.4.42}$$

由(9.4.37)第一式，有

$$C_a = 2(M^+ + M^-)^{-1}A_a - (M^+ + M^-)^{-1}(M^+ - M^-)C_b. \tag{9.4.43}$$

得到电子穿过 A,C 区界线时的散射矩阵

$$S_1 = \begin{vmatrix} -(N^+ + N^-)^{-1}(N^+ - N^-) & 2(N^+ + N^-)^{-1} \\ 2(M^+ + M^-)^{-1} & -(M^+ + M^-)^{-1}(M^+ - M^-) \end{vmatrix}. \tag{9.4.44}$$

再回到图 9.20 所示的 T 型结构. 电子在 C 区中由界线 a 至 b 的传输矩阵和散射矩阵是直接可求的. 由 C 区中的电子波函数 (9.4.28)式得到

$$M_2 = \begin{vmatrix} e^{ikd} & 0 \\ 0 & e^{-ikd} \end{vmatrix}, \quad S_2 = \begin{vmatrix} 0 & e^{ikd} \\ e^{ikd} & 0 \end{vmatrix}. \tag{9.4.45}$$

e^{ikd}和 e^{-ikd}分别为 N 维的对角矩阵,其矩阵元为 $e^{ik_n d}$和 $e^{-ik_n d}$. 电子由 C 区经过 C,B 区界线 b 的传输矩阵和散射矩阵可以类似于 A, C 区界线 a 处同样处理,求得 M_3 和 S_3. 总的传输矩阵等于分段传输矩阵相乘,

$$M = M_1 M_2 M_3. \tag{9.4.46}$$

如果 1,2 两个区的散射矩阵分别为

$$S_1 = \begin{vmatrix} r_1 & t_1' \\ t_1 & r_1' \end{vmatrix}, \quad S_2 = \begin{vmatrix} r_2 & t_2' \\ t_2 & r_2' \end{vmatrix}, \tag{9.4.47}$$

则可以证明总的散射矩阵元为

$$\begin{cases} S_{11} = r_1 + t_1'(1 - r_2 r_1')^{-1} r_2 t_1, \\ S_{12} = t_1'(1 - r_2 r_1')^{-1} t_2', \\ S_{21} = t_2(1 - r_1' r_2)^{-1} t_1, \\ S_{22} = r_2' + t_2(1 - r_1' r_2)^{-1} r_1' t_2', \end{cases} \tag{9.4.48}$$

这种特殊的矩阵相乘用符号⊗表示[22]. 因此总散射矩阵

$$S = S_1 \otimes S_2 \otimes S_3. \tag{9.4.49}$$

表面上看,似乎传输矩阵方法又简单,物理意义又清楚. 但是在实际计算中传输矩阵方法有一个困难. 当导电区域(C)的长度 d 很长时,它的传输矩阵(9.4.45)中,当波矢 k_n 为纯虚数时,$e^{-ik_n d}$项就会随着 d 的增大而指数发散,引起计算困难. 而相应的散射矩阵(9.4.45)式却避免了这一困难. 此外,散射矩阵方法不仅适用于二端器件,而且适用于多端器件. 图 9.21 是用传输矩阵方法求得的 T 型结构的透射概率 T 随入射电子的费米波矢 k_F 的变化[20]. 费米波矢的单位是(π/w),由(9.3.3)式,当 $1 < k_F < 2$ 时,电子占

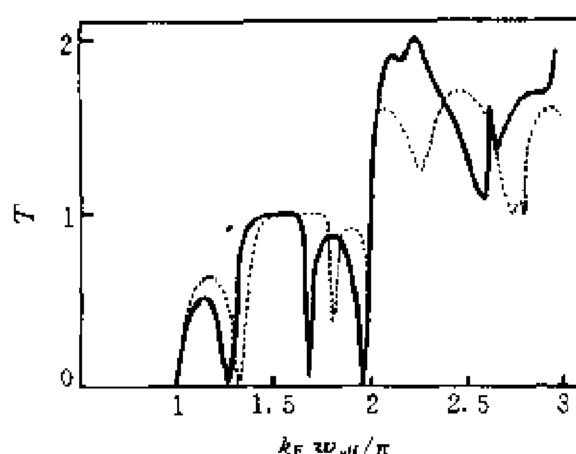


图 9.21 T 型结构($D=2w$,$d=w$)穿透概率 T 随电子费米波矢 k_F 的变化
实线是硬壁限制的结果,虚线是软壁限制的结果

据最低的横向子能级,也就是单模输运.由图可见,T 随 k_F 增大而变化,在 3 个特殊的 k_F 点 T 趋于零.由 T 型区域的波函数分布可以看出,$T=0$ 时对应于在 T 型区域存在着准束缚态.$k_F>2$ 时电子占据着最低 2 个横向子能级,也就是二模输运,T 的最大值可接近 2.

对于具有不规则形状的导电区域,可以将导电区域分成许多小段,每一小段内可以认为相对两边界是平行的,求得每一小段及边界处的传输矩阵或散射矩阵,将它们相乘,就得到总的传输矩阵或散射矩阵.在文献[22,23]中有许多这样的例子.

参 考 文 献

[1] Conwell E. *Handbook on Semiconductors*, Vol 1. Ed. Paul W. Amsterdam; North-Holland, 1982. 513

[2] 黄昆,谢希德. 半导体物理学. 北京:科学出版社,1958. 116

[3] Esaki L, Tsu R. *IBM J. Res. Dev.*, 1970, **14**: 61

[4] Hadjazi M, Sibille A, Palmer J F, et al. *Electrr Lett*, 1991, **27**: 1101

[5] Huang K, Zhu B F. *Phys. Rev.*, 1992, **B45**: 14404

[6] Lei X L, Ting C S. *Phys. Rev.*, 1984, **B30**: 4809; 1985, **B32**: 1112

[7] Lei X L, Horing N J M, Cui H L. *Semicond Sci Technol*, 1992, **7**: B259

[8] Xia J B. *Phys. Rev.*, 1998, **B58**: 3565

[9] Unterrainer K, Keay B J, Wanke M C, et al. *Hot Carriers in Semiconductors.* Ed. Hess K, Leburton J P, Rivaioli U. New York: Plenum, 1996. 135

[10] Ignator A A, Renk K F. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**: 1996

[11] Buttiker M. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **57**: 1761

[12] Roukes M L, Scherer A, Allen S J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **59**: 3011

[13] Chang A M, Chang T Y, Baranger H U. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **63**: 996

[14] Chang A M, Timp G, Chang T Y, et al. *Solid State Commun*, 1988, **67**: 769

[15] Buttiker M. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**: 229

[16] Xia J B. *Phys. Rev.*, 1992, **B45**: 3593

[17] Datta S, Bandyopadhay S. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**: 717

[18] Datta S. *Superlatt & Microstructures*, 1989, **6**: 83

[19] Sheng W D, Xia J B. *J. Phys. C*, 1996, **8**: 3635

[20] Xia J B, Sheng W D. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**: 7780

[21] Sheng W D. *J. Phys. C*, 1997, **9**: 8369

[22] Tamura H, Ando T. *Phys. Rev.*, 1991, **B44**: 1792

第十章　半导体微结构

10.1　发展历史和展望[1]

自从江崎和朱兆祥提出了超晶格的概念[2]以来，在近三十年中与半导体微结构有关系的物理和器件经历了巨大的发展. 表10.1列出了一些重要的发现和进展[1]. 由表可见，除了一些基本的物理现象，如量子霍尔效应，分数量子霍尔效应，二维无序和局域化，二维维格纳晶体，Bose-Einstein 凝聚等以外，半导体微结构物理和器件的发展是紧密联系在一起的.

表10.1　半导体微结构物理和器件的发展

物理		器件	
1970	超晶格的提出	1979	量子阱激光器
1974	共振隧穿	1980	高电子迁移率晶体管(HEMT)
1974	量子阱尺寸限制量子化	1983	微波共振隧穿二极管
1978	调制掺杂	1984	自电光器件(SEED)
1980	量子霍尔效应	1984	共振热电子晶体管(RHET)
1981	量子限制斯塔克效应	1986	应变量子阱激光器
1982	分数量子霍尔效应	1987	非对称法布里-珀罗调制器
1983	室温激子	1987	子带间红外探测器
1985	子带间跃迁大的光偶极矩	1989	垂直腔表面发射激光器(VCSEL)
1986	量子线和波导	1990	量子线激光器
1987	量子点接触	1991	Ⅱ-Ⅵ族蓝光激光器
1987	超晶格斯塔克阶梯光跃迁和输运	1992	微波PBG晶体
1988	二维维格纳晶体	1994	量子瀑布激光器
1990	电子折射和干涉计	1995	GaN蓝光激光器
1990	库仑阻塞		
1990	多孔硅发光		
1991	量子微腔，玻色-爱因斯坦凝聚		

回顾过去是为了展望将来，Weisbuch 发现了一个有趣的现象[1]，就是过去二十年中不少物理上的发现和新器件的研制成功是没有预料到的，也就是不是根据预先的设想而得出的. 为此他将这些结果的取得分成三大类：根据预想而得到的，没有预料到的，以及有预想的，但是结果是捉摸不定的，列于表 10.2. 因此和任何科学技术的发展一样，半导体微结构的发展也经历了曲折的道路. 有些如量子线、量子点的光学性质，预期很好，但在达到这一目标的过程中困难重重. 超晶格的布洛赫振荡，研究多年，得不出一个明确的结论. 硅发光前景诱人，也有类似的问题.

表 10.2　半导体微结构物理和器件，材料制备的发展过程

物　理	器　件	材料制备
	预言并且得到预期结果	
量子阱、超晶格概念	双异质结激光器	超薄层
选择/调制掺杂	HBT	超晶格
辐射的二维激子	VCSEL	赝合金
共振隧穿	高效微腔 LED	定量的电子束和 X 射线显微镜
超晶格 Stark 阶梯局域化	量子瀑布激光器	
尖锐的单量子点发光峰		
弹道电子运动		
	没有预料到的结果	
室温激子效应	电子布喇格反射器	STM/AFM
量子霍尔效应	应变的正面作用	自组织生长
库仑阻塞	高迁移率的 Si/SiGe 异质结	取向有关的掺杂、选择氧化
强光耦合	有缺陷的 GaN 发光	杂质辅助的内部扩散
量子化一维输运	多孔硅发光	
	不确定的，难以得出明确结论的	
布洛赫振荡	弹道器件	完全平的界面
维格纳晶体	干涉器件	多个大小均匀的量子点
量子线，量子点改进的发光特性	价带工程激光器	
量子点中能量弛豫的瓶颈	量子点激光器	
一维系统的高迁移率	热电子、实空间转移器件	
直接能隙 Si	侧向超晶格器件	
电子的过速	一维微波晶体管	

半导体微结构的发展是与材料科学所取得的光辉成就分不开的，最突出的例子就是分子束外延和金属有机化学蒸气沉积方法(MOCVD)，它们目前仍是制备半导体新材料和微结构的最有力的工具．半导体材料科学家掌握的制备技术是任何其他材料科学领域所不能超过的，他们能提供物理学家所设想的各种结构．微结构的未来进展仍将继续依赖于材料和结构制备的进展．而材料科学仍有许多有待解决的问题，例如：

(a) 材料生成机制：需要掌握在不同晶面上生长的速度，解决三维自组织生成的驱动机制，以获得最低尺寸分散度的量子点．完全平的界面在改善效应的特性方面是非常有用的，但是生长的涨落至今仍阻绕着这种界面的获得．因此需要一种新的生长机制使得界面变平．

(b) 新的半导体材料：宽能隙半导体材料(Ⅱ-Ⅵ，氮化物)生长过程中的缺陷控制以及N，P型掺杂．GaN中尽管有高的位错密度，但仍具有高的发光效率，其中新的物理机制、它的辐射和无辐射复合机制显然不同于Ⅲ-Ⅴ族化合物．

(c) 稳定性和退化问题：应变材料的稳定性，一些非常重要的工艺处理机制，如杂质引起的内部扩散、AlAs的选择氧化以及一般的高度选择性的处理过程等，它们的机制还了解得很少．

(d) 材料的结合：它将为物理和应用打开许多新的途径．半导体-超导体的结合已经用在基础研究(如Andreev反射)或者应用方面(超导体晶体管)．半导体-磁性材料的结合已经证明既保持了半导体光学性质，又具有铁磁性质．有机绝缘体-半导体的结合已经预言有许多卓越的非线性光学性质．

半导体微结构物理的展望分为三个方面："纯"物理、器件中的物理和器件物理，三方面的内容列于表10.3．其中第一方面的研究在物理学界中得到了高度重视，而后两个方面的研究介于物理和电机工程研究之间，有时没有得到足够的重视．这样的后果，往往会失去许多有希望的机会．由于篇幅限制，本章只能介绍半导

体微结构未来发展的几个方面.

表 10.3　半导体微结构物理研究展望

"纯" 物　理	器件中的物理	器件物理
量子霍尔效应	注入和有限尺寸效应	微腔效应
低维结构中的元激发	热电子效应	过速效应
低维结构中的输运：相关效应、涨落，混沌	复合过程：辐射和无辐射	光发射的可调性
低维结构中的光学	侧向超晶格效应	热电子和共振隧穿器件
布洛赫振荡和斯塔克阶梯辐射	一维高迁移率	新量子结构
隧穿现象	电子相干效应	
相、相互作用、集体模		
玻色-爱因斯坦凝聚		

10.2　自组织生长量子线和量子点[3]

早在 1982 年，人们就提出了量子线和量子点激光器的概念[4]，并在理论上预言：由于量子线和量子点比量子阱有更大的量子限制效应，它的阈值电流将更低，与温度的关系将进一步减弱. 由于量子线、量子点制造技术的困难，直至 1989 年才陆续有一些关于量子线、量子点的实验报道. 用分子束外延技术制造量子阱、超晶格是很成功的，而量子线、量子点直至现在还没有一个理想的制造方法. 最早是用在量子阱上再刻蚀方法，但该方法会在量子线或量子点表面产生许多表面缺陷. 因此后来就采用利用分子束外延技术在各种自然表面上直接生长方法，如在小偏角表面(vicinal surface)、超台阶(supersteps)面、高指数表面等. 或者在一些由人工作出图形的衬底上生长，如 V 形槽、解理异质结构的侧面生长、在掩模(mask)表面上选择局部生长以及自组织生长法等.

自组织生长方法仍利用分子束外延设备，生长两种晶格常数相差比较大的材料，例如：InAs/GaAs 或者 Si/Ge 系统. 对于晶格

常数相差比较小的材料($\Delta a/a<0.01$),只要应变层的厚度不超过一个临界厚度,则在外延过程中仍能保持二维生长,并生长出没有缺陷的应变层超晶格.但对于晶格常数失配较大的两种材料,大的应变将直接影响到生长过程.结果在表面上将形成三维的团簇,也就是量子点的列阵.例如:在GaAs表面上先沉积一层InAs,当厚度Q小于$Q_{3D}=2.3$ ML(ML为单分子层厚度)时,生长保持为二维的;当$Q>Q_{3D}$时,平面层的InAs突然聚集成“岛”.而岛以外的InAs层的厚度减小为1 ML(≈ 0.3 nm).这种InAs层的表面形貌已经由原子力显微镜(AFM)进行了研究,发现这些InAs岛是一种平顶的金字塔形状,方底座每边宽30 nm,高4 nm.并且它们是按照六边形的规则形状排列,岛间的距离约为(60 ± 5)nm,大小和高度都是很均匀的,相差不超过10%~15%.岛的截面形状如图10.1中的左边插图所示.由于岛的形成,大大释放了由应变所产生的弹性能,所以这些量子点中的位错缺陷很少,结构完整,没有如刻蚀方法所形成的自由表面缺陷,这就是自组织生长方法的优点.

由自组织方法生长的InAs量子点的低温荧光(PL)和透射谱如图10.1所示.为了比较,同时列出了一个原子单层的InAs/GaAs超晶格的光谱.由图可见,二维超晶格的荧光峰很窄,只有6~8 meV宽,同时透射谱显示出明显的激子特征.量子点的荧光峰相对于超晶格的荧光峰发生了“红移”,这与预想的好像有些矛盾.实际上,超晶格在生长方向上的宽度很小,只有一个分子单层(≈ 0.3 nm).而量子点虽然在两个方向上受到限制,但它在生长平面上的尺度较大(≈ 30 nm),而在生长方向上高度又比超晶格大(见图10.1的插图),因此它的光跃迁能量比超晶格相应的能量要小,谱线红移.由图10.1又可见,量子点荧光峰的宽度要大得多(≈ 100 meV),并且透射谱只有一个平滑的吸收边,没有显示出激子特性.这样宽的荧光峰主要是由量子点大小的不均匀性引起的,这也是制造量子点激光器的主要障碍.

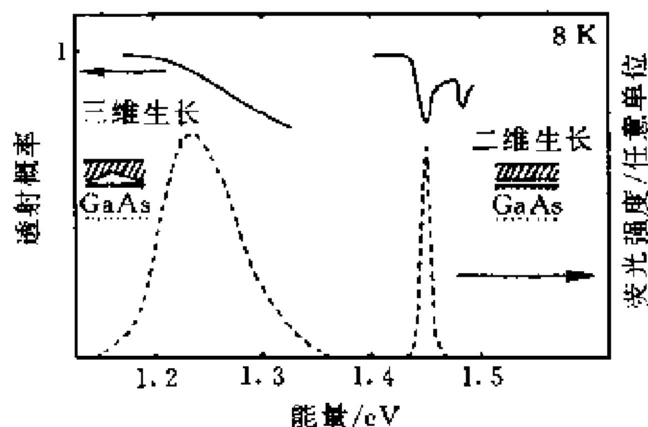


图 10.1　InAs 量子点和 InAs(1 ML)/GaAs(50 nm)超晶格在 8 K 下的 PL 谱(虚线)和透射谱(实线)

量子阱的电子态密度是台阶形的，量子线的态密度是尖峰形状，而量子点的态密度是一系列孤立的线形状. 与量子阱相比，量子线、量子点更容易达到激光作用所必须的粒子数反转. 例如：对一个量子点，如果相邻能级相距比较远，则只要从最高的价带能级激发两个电子到最低的导带能级，就达到粒子数反转. 而对量子阱，则需要考虑整个子带的填充. 根据理论计算，当反射系数 $R=0.9$ 时，它的阈值电流预计可低达 1 μA 量级. 如果量子点的能级间距比 k_BT 大得多，则能级上的电子占据数将不随温度而变化，因此它将大大减弱阈值电流与温度的关系.

激光器的一个重要参量是它的微分增益 $g'=dg/dn$，其中 n 是载流子浓度. 理论证明，激光器的调制频率与 g' 的平方根成正比，因此高速光通讯系统就要求高 g' 的激光器. 由于量子点、量子线的态密度都比量子阱的要窄得多，载流子数目 n 的变化将引起 g 大的变化，也就是 g' 比量子阱的大的多. 理论证明，在准费米能级较低的情况下(接近能隙)，量子点的 g' 是量子阱 g' 的 10 倍，量子线 g' 的 3 倍. 但当准费米能级增大时，量子点的 g' 急剧下降. 这是由于能量高的时候能级间距减小，单位能量间距的能级数大大增加. 因此为了达到高的 g'，必须增加激光器中量子点的个数，以

在同样的注入浓度下降低费米能级. 此外,由于量子点的量子能级是离散的,量子点激光器类似于原子激光器,因此预期量子点激光器的谱线宽度将接近于理想的谱线宽度.

量子阱激光器从试制成功到大规模生产,中间间隔的时间很短. 而量子线、量子点激光器概念早在 1982 年就提出了,但目前最好的量子点激光器还没有达到最好的量子阱激光器的水平. 其中有一些主要的障碍还没有克服.

声子瓶颈效应. 当电子被注入到势垒区的高能级上时,它必须依靠与声子散射作用(放出声子),才能弛豫到量子阱或量子点中的最低电子能级上. 声子散射要求能量守恒和动量守恒. 对于量子阱激光器来说,由于子能带的存在,这两个条件是容易同时满足的. 但对于量子点来说,由于电子能级都是离散的,很难使两个能级能量差恰好等于一个光学声子的能量(例如 GaAs 的一个光学声子的能量为 32 meV). 因此认为量子点缺乏一种有效的载流子弛豫的途径,这一现象称为声子瓶颈效应[5].

事实上,后来的实验证明,这一问题并不像原来想象的那么严重. 在 InAs/GaAs 自组织量子点结构中(图 10. 1),在一个 1. 65 eV激光脉冲激发后,150 K 下,积分 PL 强度随时间的变化过程如图 10. 2 所示. 由图可见,一方面衰减寿命很长,达 1 ns,比腐蚀得到的 GaAs/AlGaAs 量子点的寿命 200 ps 大一个量级,说明自组织生长量子点质量好,减少了非辐射复合的概率. 另一方面,上升时间很短,只有 22 ps. 也就是在这样短的时间内,载流子已经被俘获和弛豫至量子点内,说明存在一个很快的俘获和弛豫机制.

现在已经提出一种弛豫机制,即俄歇过程. 整个过程如下:在初始状态,被注入(或激发)的电子、空穴分别位于量子点导带和价带连续态的底部. 由于电子和空穴之间的库仑相互作用,先将空穴俘获至价带的最高束缚态上,而同时由于能量守恒,将电子激发至导带的高连续态中. 在高连续态上的电子通过与声子相互作用弛

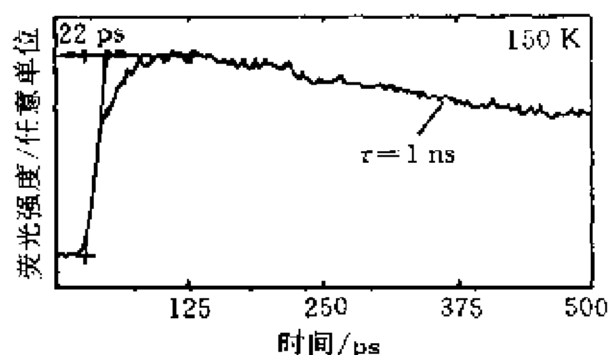


图 10.2 InAs/GaAs 自组织量子点在 1.65 eV 激光脉冲激发后，积分 PL 强度随时间的变化

豫到连续态的底部，同时又辅助另一个电子弛豫到导带的最低束缚态. 理论计算表明，如果二维电子-空穴等离子体的密度为 10^{10} cm^{-2}，则电子和空穴的弛豫时间将低达 10 ps，而这一密度对量子点来说容易达到的. 这一弛豫机制还需要实验的证明.

由图 10.1 可见，量子点 PL 峰的宽度比相应量子阱 PL 峰的宽度大得多. 这是由量子点大小不均匀性引起的，也是制造量子点激光器的主要障碍. 量子点激光器由它的微分增益 dg/dn 和谱线宽度要求估计出量子点大小的涨落必须小于 5%～15%. 而目前实验上各种量子点样品，包括反应离子刻蚀，湿法腐蚀以及 MOCVD 生长的金字塔形的量子点，观察到 PL 峰的最好的非均匀线宽值约为 30 meV，由此反推出量子点大小的涨落约为 15%～50%，离开理论的要求还很远.

利用表面选择局部生长的 InGaAs 量子线，采用微腔结构，已经制成了激光器[6]. 腔的两端分别由 25 对和 30.5 对的 AlAs/$Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 分布布拉格反射层(DBR)组成. 实验发现，由于共振腔的存在，PL 谱的半宽度由 30 nm 降低至 3 nm. 在波长为 733 nm 的激光光泵激发下，在 77 K 下，当光泵功率为 40 mW 时，输出功率急剧上升，达到了光激射.

作为量子阱激光器的自然发展，量子线和量子点激光器预期会得到更好的性能. 目前，生长大小均匀度好的量子线和量子点是

制造激光器和其他实用器件的关键.除此以外,对量子线和量子点中约束电子和约束光子物理性质的研究也将起重要的作用.

10.3 半导体团簇[7]

半导体团簇也是一类量子点,形状近似于球形.它主要是由化学方法制成,在玻璃基体或者溶液、聚合物薄膜中生成和形成固定大小的团簇.例如在玻璃中的CdSe团簇,在580℃下热处理80小时,半径是(1.6±0.2)nm,大小分布仅13%.有机溶液基体不仅像玻璃一样可以作为稳定体,它同时还确定化学界面组成,所以能通过化学平衡条件控制团簇的大小.与玻璃基体相比,有机溶液的优点是低的制备温度(不超过200℃),能实现非常小的尺寸分布(<5%).团簇的大小可以由选择溶液、反应物的浓度、反应温度和时间等控制.有机金属试剂除了提供生成团簇的离子以外,还可以携带覆盖(钝化)分子以中止生成过程,阻止团簇进一步长大.这样沉积下来的团簇(例如CdSe团簇)可以分离出来变成稳定的粉末,或者再离解到各种有机溶剂中.此外还有利用聚合物薄膜作为团簇基体的.

研究半导体团簇的实验方法主要有荧光(PL),荧光激发谱(PLE)和泵-探束实验(PP).由于目前制备的团簇有一定的尺寸分布,因此通常采用窄带频率可调的激光器作尺寸选择的激发.图10.3是一个平均半径$r=2.5$ nm的CdSe团簇的吸收,PL,PP和PLE谱[7].吸收谱反映了团簇基态和激发态的吸收,由于尺寸的分布,吸收峰是很宽的.PL,PP和PLE谱中激发光和探测器的能量都分别固定在2.18 eV.由PL谱可见,发光峰较宽,能量由激发光能量向低能方向延伸.PP谱测量的是$-\Delta\alpha d$,d是包含团簇的样品厚度,$-\Delta\alpha=\alpha$(未加泵束)$-\alpha'$(加泵束),所以$-\Delta\alpha d>0$代表由于吸收饱和引起的吸收系数的下降,而$-\Delta\alpha d<0$则代表由泵束引起的感应吸收.由图可见$-\Delta\alpha d$谱一共有3个峰,分别位于

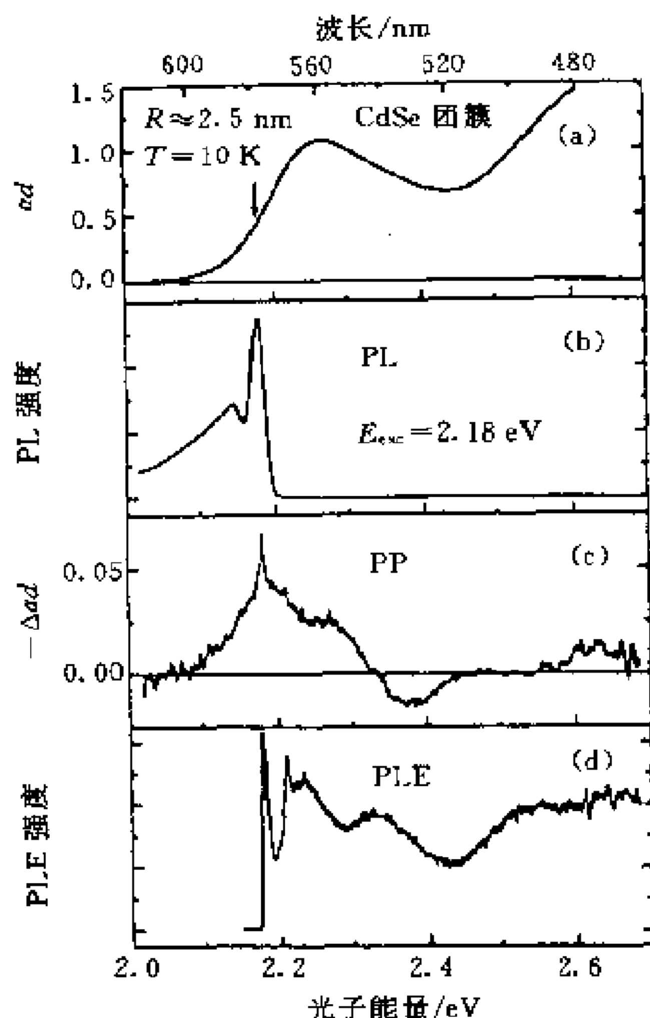


图 10.3　平均半径为 2.5 nm 的 CdSe 团簇的吸收，PL、PP 和 PLE 谱
激发束的能量固定在 2.18 eV

2.18、2.28 和 2.61 eV. 其中的2.18 eV峰是由于在某些特定大小的团簇中泵束激发了基态激子，造成了吸收饱和. 2.28 eV和 2.61 eV 是激发态激子的能量，它们分别由激发态空穴和自旋分裂带空穴与激发电子所组成. 而基态激子的形成阻止了这些激发态激子的形成，因为它们都包含了基态电子，造成了吸收饱和. 在2.35 eV附近的 $-\Delta\alpha d$的负峰是由吸收了一个泵束光子和一个探束光子所形成双对态产生的感应吸收. PLE 谱显示了许多精细结构，特别是在基态激子峰(2.18 eV)附近，包含了一个尖锐的主峰和它的

LO 声子伴线. 在 2.32 eV 处的第二个峰是激发态激子峰. 利用选择能量激发或探测，可以研究某一类特定大小的团簇，如果改变它们的能量，则可以研究另一类大小的团簇.

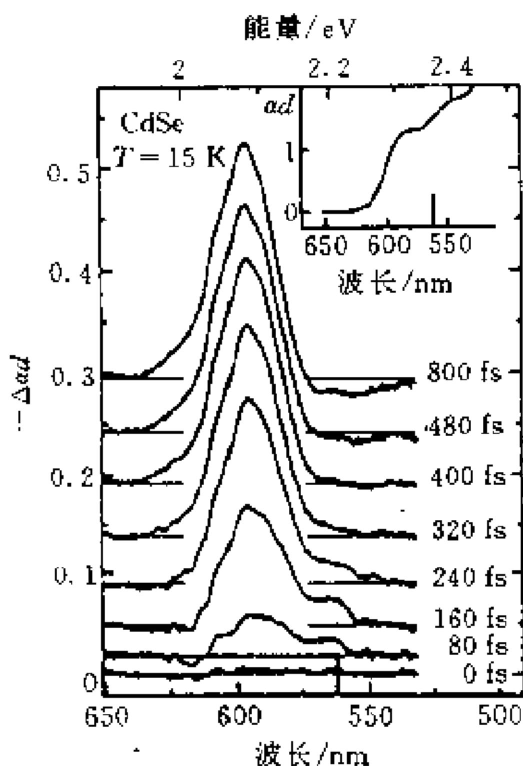


图 10.4 半径为 2.2 nm 的 CdSe 团簇的飞秒 PP 谱

利用飞秒量级的 PP 谱可以研究团簇的相位弛豫问题. 图 10.4是半径为2.2 nm 的 CdSe 团簇的飞秒谱[7]. 为了对比，先回顾图 8.11 CdSe 体材料的飞秒 PP 谱. 在图 8.11 中阴影部分(烧孔)代表了在脉冲激光照射后产生的非热平衡的"热"载流子. 在经过一个短的延迟时间以后，烧孔消失. 这一延迟时间称为相位弛豫时间，经过这一时间载流子内部达到了热平衡，但是还没有与晶格达到热平衡. 电子温度 T_e 高于晶格温度 T_L. 由图 10.4 可见，CdSe 团簇的飞秒 PP 谱与体材料的相似，在波长 560 nm 附近也有一个烧孔. 经过了约 400 fs 后烧孔消失，因此它的相位弛豫时间为 400 fs，比体材料的长，其中的弛豫机制有待进一步研究.

实验还发现半导体团簇具有较强的非线性光学性质，测得在 PVA 中的 CdS 团簇，它的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = 3.2 \times 10^{-8}$ e.s.u.，而在玻璃中的 CdS 团簇，$\chi^{(3)} = 1.6 \times 10^{-8}$ e.s.u.. 它将使得折射率随着光强而变化：

$$n(\omega) = n_0(\omega) + n_2 I, \qquad (10.3.1)$$

其中 n_2 与 $\chi^{(3)}$ 成正比.

由于半导体团簇具有一系列独特的物理性质，期望它将在下列三个方面得到应用：

(a) 高效的、能量可以在一个宽的光谱范围内调节的发光源和激光器.

(b) 快速光开关，光学相共轭器件和波导. 利用在强光下团簇吸收系数或折射率随光强的变化，可实现光学 Kerr 快门或 Q 开关，光双稳器件等.

(c) 光化学反应中的微电极和光催化剂等.

半导体团簇中还有一类就是硅团簇[8]. 硅是微电子器件的主要材料，它具有其他半导体材料无可比拟的优越性. 但是硅又是一种间接带隙的半导体，它的发光效率极低，不能制造发光器件，如激光器、发光管等. 几十年来，人们一直在探索能在一块硅片上集成微电子器件和发光器件的途径，也就是光电子集成. 如果这一技术得以成功，无疑将对显示、通信、计算机以及其他许多有关的技术产生深远的影响. 例如，器件之间的互联造成的时间滞后已成为发展超大规模集成电路的瓶颈，如果能用光互联代替目前所采用的电互联，则将大大改善集成电路的性能，提高计算机的速度.

自从 Canham 发现多孔硅发光[9]以来，人们对于硅发光的研究产生了很大的兴趣，探索多种使硅发光的途径，研究其中发光的机制. 尽管多孔硅发现至今已近十年，发表的有关文章很多，但是它的发光机制至今还不是很清楚. 原因是多孔硅是由腐蚀得到的. 它的结构复杂，其中硅的微晶是线的形状，还是颗粒的形状、以及它的大小尺寸等都没有定量的实验确定. 至于硅微晶的表面状况也不清楚. 目前提出的发光机制主要有两个模型. 一个是量子限制模型[9]，一个是表面态模型[10]. 量子限制模型认为发光是由于多孔硅中形成了硅量子线或量子点，由于尺寸限制效应，使得最低的导带量子束缚态具有 Γ 点电子态的性质，也就是能隙由体材料的间接能隙变成了赝直接能隙. 光跃迁概率不为零. 量子限制模型最直接的实验证据是发光波长随腐蚀时间的增加而变短. 因为腐蚀

时间加长，组成多孔硅的硅线或硅点的尺寸变小，量子化能量增加，使发光峰蓝移.量子限制模型的一个主要困难是：根据各种理论计算，硅量子线或量子点的尺寸变小，虽然能使光跃迁概率增大，但它的绝对大小还不足以解释多孔硅的强发光，还相差 2～3 个数量级.

表面态模型认为[10]当电子由价带态被激发到导带态以后，电子弛豫到表面态上，然后与体内的空穴复合.由于表面态的能量低于最低导带态的能量，并且相对固定，因此发光峰的能量与硅量子线或点的大小关系不明显，这也有许多实验证据.此外，多孔硅的发光效率与表面的氧化作用有很大关系，这进一步支持了表面态模型.

多孔硅由于它的制备方法，难以控制和测定其中硅线或点的大小.目前许多实验室都开展了硅团簇的研究.硅团簇为直径小于 5 nm 的晶体硅颗粒，目前已经有多种制造方法[8].测量硅团簇的大小显然比测量多孔硅容易、精确得多.主要的方法有：透射电子显微镜（TEM），X 射线衍射测量（XRD），X 射线吸收精细结构测量(EXAFS)等.硅团簇也都观察到了在可见光范围的发光，并且也具有较大的发光效率.图 10.5 是硅团簇的发光能量(波长)与团簇直径的关系[11].硅团簇主要是由一个硅单晶的核与一个 SiO_2 的包层组成，SiO_2 层的厚度约为 6～7 Å，图 10.5 的横坐标是单晶硅核的直径.图中还标出了多孔硅相应的实验结果(方块表示).由图可见，发光峰的能量随着硅团簇的变小而增加，证明了量子限制模型.另一个实验似乎更证明了表面态模型[12]，图 10.6 是表面 H 和 O 钝化的硅团簇发光能量与粒子直径的关系.O 钝化纳米硅发光能量随粒直径增大而减小，而 H 钝化的纳米发光能量不随粒子直径而变化，发光能量不超过 1.2 eV，见图 10.6.这可以用表面态模型解释，吸收发生在硅核中，而发射发生在钝化层中的缺陷态上.此外，对 O 钝化的硅团簇，在干氧中退火后发光峰强度增加，但能量没有位移.这些更进一步证实了表面态模型.

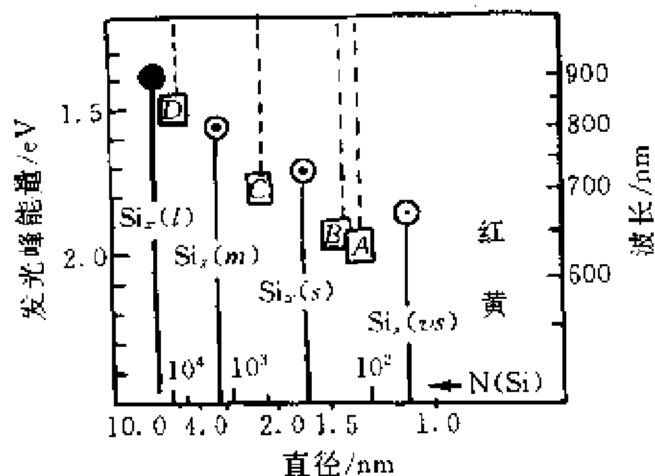


图 10.5 硅团簇(圆点)和多孔硅(方点)的发光峰能量、波长与量子点直径的关系

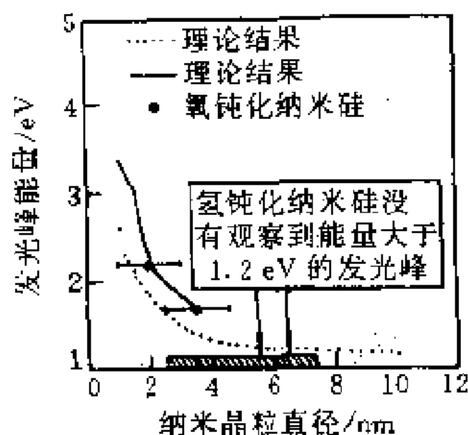


图 10.6 H钝化和O钝化的硅团簇发光能量和粒子直径的关系

本书作者用一个紧束缚集团模型研究了硅团簇的发光[13]. 我们认为硅团簇表面硅原子的悬键用不同原子钝化，对它的发光性质有不同的效应. 取表面饱和键不同的强度，计算了硅团簇能隙、跃迁概率以及基态波函数等随团簇大小的变化. 发现能隙随团簇变小而增大，但当饱和强度减弱时，能隙的变化变小，而跃迁概率增加 2～3 个数量级，同时基态电子波函数趋于表面态的波函数. 这一种情形对应于氧钝化，或者是有一层 SiO_2 包层的情形. 它的发光峰能量随团簇变小而增大，但是不像纯量子限制模型预言的

变化那么大. 它的发光效率也比纯量子限制模型预言的要大 2～3 个量级，并且基态电子趋于表面态. 因此量子限制模型和表面态模型是两个极端，实际情形应该介于两者之间. 在这个意义上，我们的计算似乎统一了这两个模型.

硅发光对于在单一硅片上实现光电集成是至关重要的，它将对显示、通讯、计算机和其他技术产生深远的影响. 目前这方面的研究已经出现重大的突破，前景是光明的. 目前用硅双极晶体管驱动的多孔硅发光管和掺 Er 硅发光管都已研制成功[8]，但是要最终达到这一目标还有许多工作要做.

10.4 单电子效应与单电子晶体管[14]

随着器件尺寸越来越小，人们已经观察到由单个电子运动产生的输运现象. 1989 年，Scott-Thomas 等人[15]在 Si 反型层上用窄缝电极做了一个窄的电子通道，宽度为 30 nm，长度为 1～10 μm. 他们在 0.4 K 温度下发现通道的电导随电极电压作周期性的振荡，并且在振荡周期与通道长度之间没有发现任何的关联. 关于窄通道的电导见 9.3 节. 当通道的长度小于电子平均自由程时，电导按 $2e^2/h \approx 8\times10^{-5}\ \Omega^{-1}$量子化变化. 而 Scott-Thomas 实验是在电导远小于 $2e^2/h$ 的情况下得到的($G\approx5\times10^{-6}\ \Omega^{-1}$). 当时提出了一个理论模型，这个模型认为，在窄通道里由两个杂质原子所限制的区域内包含了整数个电子，而电导的振荡是由电子逐个进出该区域所造成的.

假设窄通道区域两端有两个势垒(由杂质形成或人为制造)，区域(以下称为“点”)中约束有 N 个电子. 在两端不加偏压时，平衡的势能图如图 10.7(a)所示. 在绝对零度下，点中 N 个电子的基态能量为单电子能量 E_i 之和加上静电能，即

$$U(N) = \sum_{i=1}^{N} E_i + \frac{(-eN + C_g V_g)^2}{2C}, \qquad (10.4.1)$$

其中 C_g 是点与某一电极 g 之间的电容，C 是点与所有电极的电容之和. 定义电化学势 $\mu_d(N)$ 为将第 N 个电子加到点上所需的能量，即

$$\mu_d(N) = U(N) - U(N-1) = E_N + \frac{(N-1/2)e^2}{C} - e\frac{C_g}{C}V_g. \tag{10.4.2}$$

因此第 $N+1$ 个和第 N 个电子的化学势之差为

$$\mu_d(N+1) - \mu_d(N) = E_{N+1} - E_N + \frac{e^2}{C}. \tag{10.4.3}$$

化学势之差包括两部分：第一是单粒子能量之差，第二是静电势 e^2/C. 可以证明第二部分远大于第一部分. 假设点的半径 $r=300$ nm，形状是圆盘，则它的自电容为

$$C_0 = 8\varepsilon_0 r = 2.8\times 10^{-16}\ \mathrm{F}. \tag{10.4.4}$$

对 GaAs，$\varepsilon_0=13$，得出静电能量 $e^2/C_0=0.6$ meV. 而二维电子气的密度 n 为 $1.9\times10^{15}\ \mathrm{cm}^{-2}$，因此在点中平均电子数 N 为 500，费米能量为

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*}(2\pi n) = 6.8\ \mathrm{meV}. \tag{10.4.5}$$

对 GaAs，$m^*=0.067m_0$，得出能级间距

$$E_{N+1} - E_N = \frac{2E_F}{N} = 0.025\ \mathrm{meV}. \tag{10.4.6}$$

它远小于静电能.

在外加偏压 V_g 下，点的电势有如图 10.7(b)和(c)两种情形. 第一种情形(图 10.7(b))为 $\mu_d(N)<\mu_R<\mu_L<\mu_d(N+1)$，其中下角标 R 表示右，L 表示左，这时不能再加第 $N+1$ 个电子到点中，电子输运被禁止，称为库仑阻塞(Coulomb blockade). 如果增加电极电压，达到第二种情形(图 10.7(c))，即 $\mu_R<\mu_d(N+1)<\mu_L$，这时电子可以从左边库进入点中，然后再出来到右边库，如图中箭头所示，形成电流. 这称为单电荷隧穿(single charge tunneling). 由(10.4.2)式可见，如果增加栅压 V_g，则 $\mu_d(N)$ 就要减小，由图 10.7

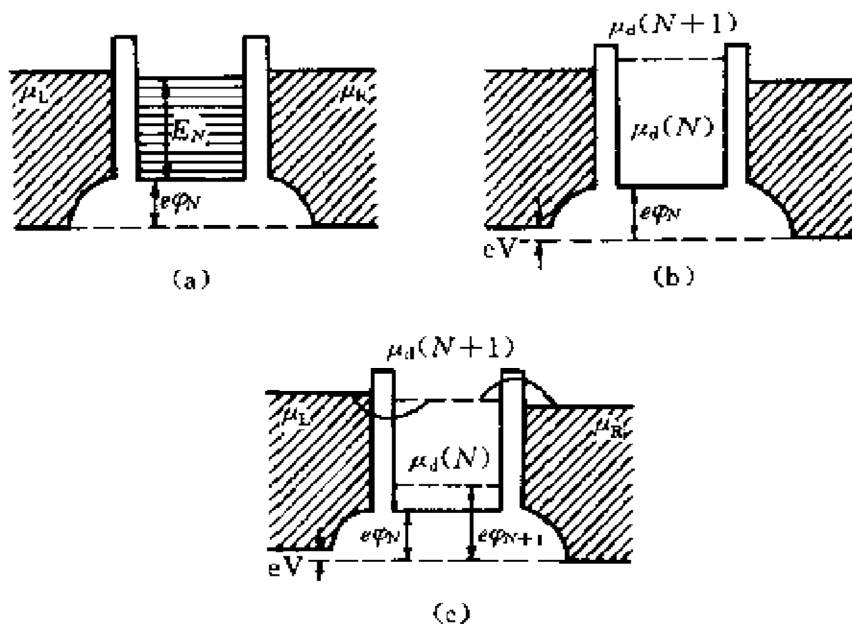


图 10.7 窄通道结构的势能图

(b)变为图 10.7(c)，也就是由库仑阻塞变为单电荷隧穿. 再继续增加 V_g，则又由图 10.7(c)变为图 10.7(b)，只不过 $\mu_d(N)$变成 $\mu_d(N+1)$，$\mu_d(N+1)$变成$\mu_d(N+2)$，又重新回到库仑阻塞状态. 如此反复，得到电导随栅压增加而振荡，称为库仑振荡(Coulomb oscillation)，如图 10.8 所示[16]. 由(10.4.2)式，在振荡的一个周期前后，要求 $\mu_d(N,V_g)=\mu_d(N+1,V_g+\Delta V_g)$，得到

$$\Delta V_g = \frac{C}{C_g}\left(\frac{E_{N+1}-E_N}{e}\right)+\frac{e}{C_g}. \qquad (10.4.7)$$

其中第一项远小于第二项. 由图 10.8，得到振荡周期 $\Delta V_g=8.3$ mV. 再由(10.4.7)式，得出 $C_g=0.19\times10^{-16}$ F.

当在点的两边势垒上加一个交变电压时(频率 $f=10$ MHz)，如果在电压变化的一个周期内，正好允许一个电子通过. 交变电压的频率是 f，因此电流 $I=ef$. 如果增加左右库之间的偏压 V，使得在电压变化的一个周期内可以通过 n 个电子，则电流为 $I=nef$. 在 I-V 特性曲线上，随着 V 的增加，I 将以台阶式增加，每一个台阶对应增加一个电子输运，这称为库仑台阶，如图 10.9 所示[17].

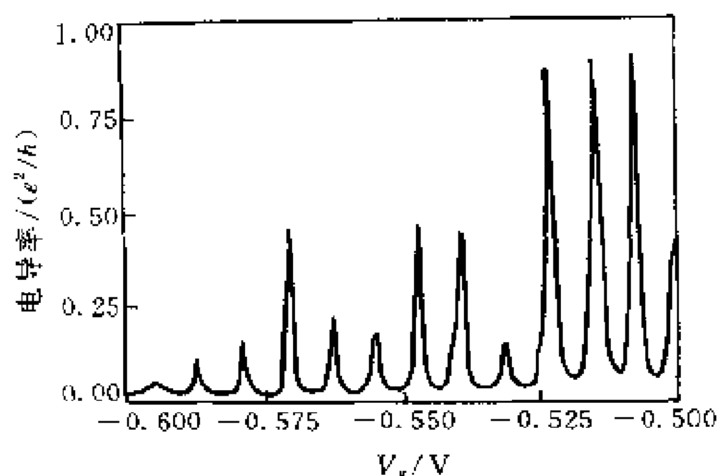


图 10.8 窄通道结构的电导随中心栅极电压 V_g 的变化——库仑振荡

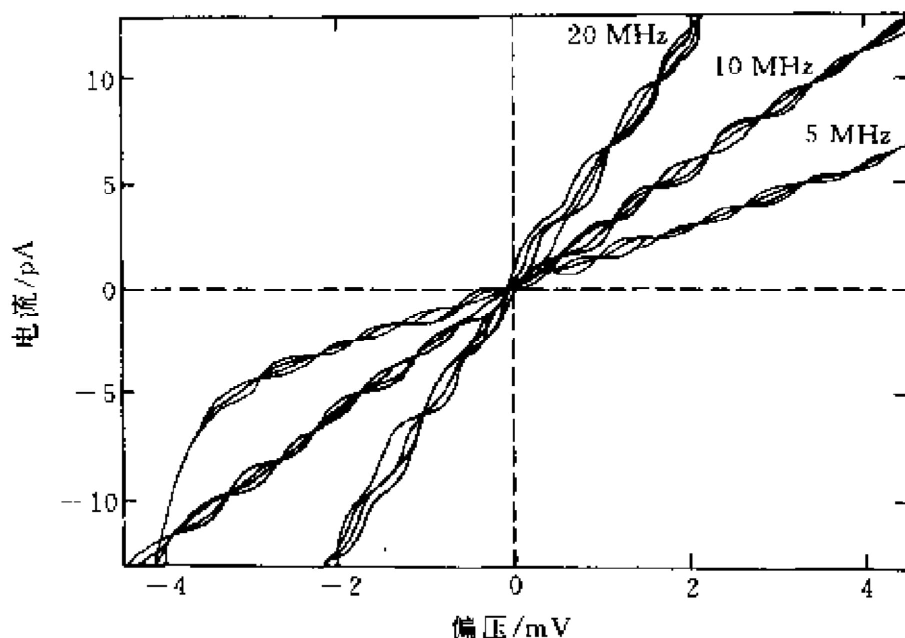


图 10.9 不同射频电压下的 I-V 特性曲线

由图可见，除了库仑台阶外，电流还与频率成正比. 在交变电压下单电子的输运又称为旋转门效应(turnstile effect)，表示它类似于大饭店的旋转门，每转一圈只允许一个或若干个人通过.

正如量子霍尔效应可以用来确定电阻标准，约瑟夫森效应可以用来确定电压标准一样，量子点的旋转门效应可以用来确定电流标准. 理论预言精确度可以达到 10^{-8}，但是目前只达到 10^{-4}. 提

高精确度的关键是要求在库仑阻塞时，隧穿概率为零. 实际上量子点两端势垒有一定的高度和厚度，库仑阻塞时总有一定的隧穿概率，也就是有一个泄漏电阻.

单电子效应的一个最有希望也是最有前途的应用是单电子晶体管，它可以用作超大容量的存储器. 目前 4 M 位的 DRAM，在每一位中积累了约 50 万个电子的电荷. 为了降低功耗，增大存储量，有效的方法是减少每一位中存储的电荷量. 如果要做成 16 G 位的存储器，则要求每一位积累的电子数降到 100 以下，因此单电子晶体管将是下世纪大容量存储器的最好选择. 目前国际上各研究所正在加紧研制，并已有所报道. 目前器件应用的一个最大困难是要在超低温(<1 K)下工作. 以上的实验是在 0.01 K 下进行的. 从(10.4.3)(10.4.4)式可以看到，增加一个电子的化学势差约为 0.6 meV，相当于热运动温度 $T\approx 7$ K. 为了得到单电子效应，要求 $e^2/C\gg k_BT$，这样不至于被电子的热运动所淹没. 为了克服这一困难，需要减小量子点的尺寸，减少其中所容纳的电子数，以提高工作温度.

从基础研究的角度，当量子点中的电子数减少到十几个或者几个，则电子气对外场的屏蔽不再存在，系统更像一个的大“原子”. 这种原子的能级作为电子数的函数只可能由量子力学的计算得到，同时也可以在实验上用改变栅极电压的方法加以研究. 这就开辟了一门新的学科——“人造原子物理学”. 这种人造原子的维数是二维的，原子中的约束势近似是抛物型的，而不是通常原子中的 $1/r$ 核心势，原子中的电子可以人为地加以控制.

10.5 半导体微腔和光子晶体

近年来在光电子学、光子学的研究中，半导体微腔的研究引起了广泛的兴趣. 就像量子阱对其中的电子有限制效应一样，尺寸为光波长量级的微腔对腔内物质自发辐射的性质也有重要的影响.

这是由于微腔限制了可能的光学模式，使得受激原子只可能与某些特定的光学模式相耦合，改变了自发辐射的性质，使其偏离了爱因斯坦关系．研究原子与微腔中光学模式相互作用及其对光学过程的影响，形成了一门新的交叉学科——腔量子电动力学．以往半导体激光器的设计者为了提高激光器的性能，只从改善材料的电子性质方面考虑．微腔的出现又提供了另一个有力的手段去改善材料的光学性质．

微腔增强了自发辐射的耦合系数 β，即耦合到单一模式的自发辐射率与总自发辐射率之比．通常激光器的 β 仅为 10^{-5}，而在微腔中能接近于 1．在 β 很大、品质因子 Q 高的微腔中，自发辐射的光能保留在腔内，并重新被原子吸收，使自发辐射成为一个可逆过程．能量在原子和光场之间传递的频率称为拉比(Rabi)频率．利用高 β 和高品质因子的微腔可实现无粒子数反转、极低阈值的激光器．目前实现半导体微腔激光器的途径有三种[18]：一是圆柱形的、上下由分布布拉格反射(DBR)层形成的法布里-珀罗镜面，如图 10.10(a)所示；二是回音壁式，如图 10.10(b)所示；三是光子晶体缺陷模微腔，如图 10.10(c)所示．

典型的 DBR 层具有若干个周期，每个周期由一层高折射率材料与一层低折射率材料组成．为了使界面处的反射波形成干涉，每层材料厚 $\lambda/4$，λ 是光在该层中的波长．$GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 的 DBR 层能达到 99%的腔反射率，使 Q 值大于 500．

回音壁式微盘激光器首先由贝尔实验室于 1992 年研制成功，阈值电流低达 1 mA．由于光波在两种具有不同折射率的弯曲界面传播时，会发生全反射，形成了沿界面半波长范围内传播的高 Q 值的模式，称为回音壁模式．回音壁式激光器虽然阈值电流很低，但是光被限制在回音壁里，输出功率很低．最近贝尔实验室利用跑道形的微腔代替圆形微腔解决了这一问题[39]，输出功率增加为圆形激光器的三个数量级，并且具有很好的方向性．其中的原理要用到量子混沌的概念．

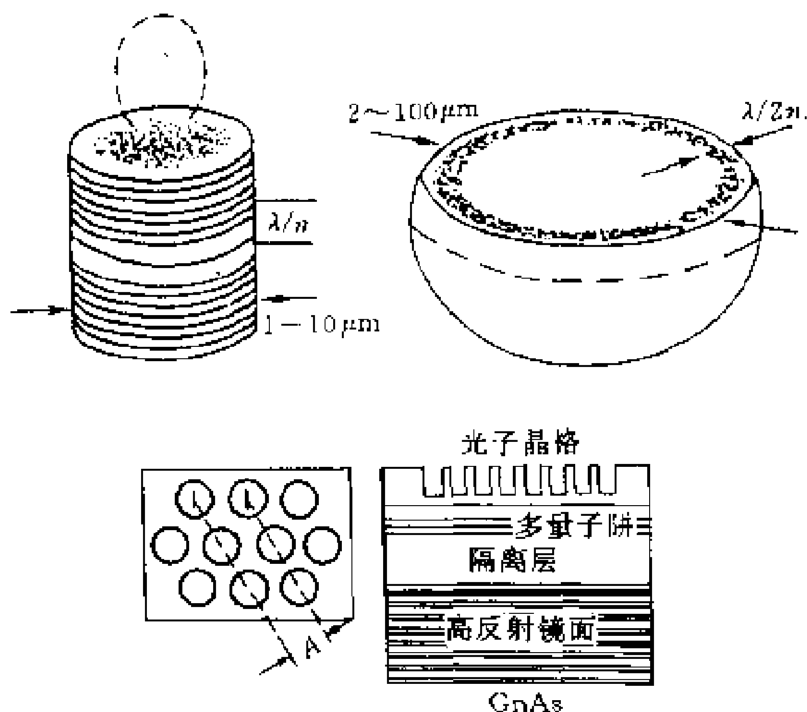


图 10.10 微腔激光器示意图

(a) DBR 型；(b) 回音壁式；(c) 光子晶体缺陷模

光子晶体是一种人造的、在一个（或二个、三个）方向上由两种折射率不同的材料周期排列组成的材料，它的周期是光波长的量级[20]. 它的主要特点是在某些光学频率上，光不能传播，也就是存在光子带隙，类似于电子态的能隙. 理论证明，在光子晶体中传播的光不像在自由空间中传播的平面波，而类似于电子的布洛赫波.

在一个方向上调制的光子晶体中，光场可分解为 TE 和 TM 两个偏振模式. 取坐标系的 z 轴为垂直于层的方向，x，y 轴在层平面内. 令场的 x 分量为 f，它是 z 的函数，满足方程

$$\frac{\mathrm{d}^2 f_j}{\mathrm{d}z^2} + (k^2 n_j^2 - k_y^2) f_j = 0, \quad j = 1,2, \qquad (10.5.1)$$

其中 $k=\omega/c$，n_j 是折射率，k_y 是沿 y 方向的传播波矢. $j=1,2$ 表示两种材料. 光场（电场和磁场）是一个矢量，它们满足麦克斯韦方程. 而电子波函数是一个标量，它满足薛定谔方程. 但是在一维调制光子晶体中，由(10.5.1)式可见，场分量的方程类似于电子的运

动方程.

考虑到层的边界条件,可以求得各层中的光场强度为

$$f_{\pm}(z)e^{-ik_y y}=B_{\pm}(z)e^{[-i(k_y y\pm k_z z)]},\qquad(10.5.2)$$

其中±号代表沿±z方向传播的波,k_z是在z方向传播的波矢,它可以是实数,也可以是复数.当k_z是实数时,光可以在整个光子晶体中传播;当k_z是复数时,光在z方向上是一个衰减波,表示光不能传播.

图10.11(b)是垂直传播($k_y=0$)时光波频率与波矢k_z的关系.为了比较,在图10.11(a)中给出了超晶格中电子能量与波矢

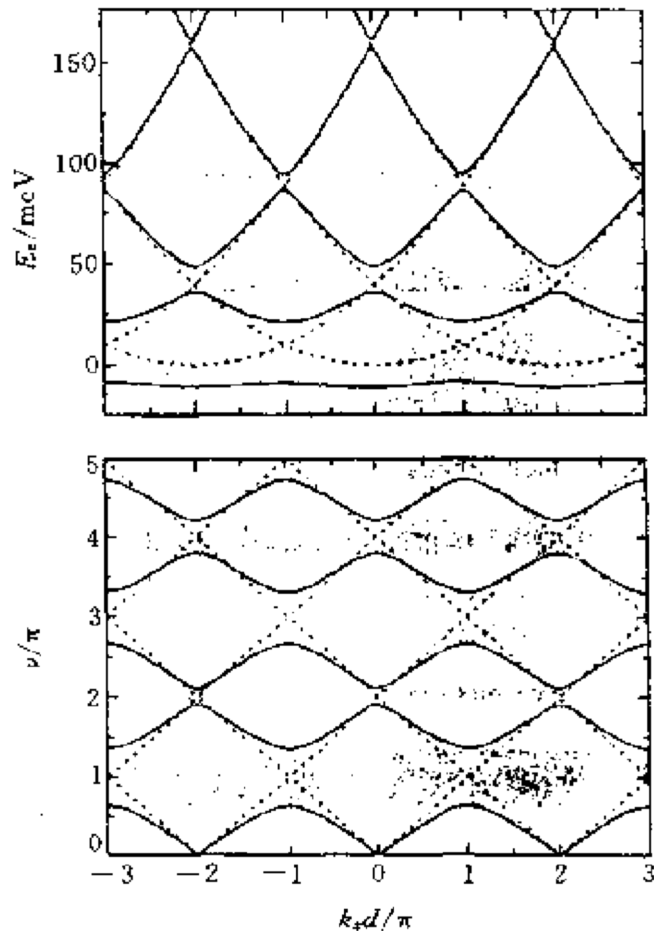


图10.11 (a) 超晶格电子能量与波矢的关系
(b) 光子晶体光波频率与波矢的关系

k_z 的关系. 在图 10.11(a)中虚线是自由电子的能带，它是连续变化的. 实线是超晶格中的电子能带，它是量子化的、阴影区域是能隙. 在图 10.11(b)中虚线是自由空间中光波频率与波矢的关系，它是线性的. 实线是光子晶体中光波的色散关系，阴影区域是光子带隙.

对于在两个方向上调制的光子晶体，同样可求得二维的光波色散关系以及光子带隙对应的区域. 这种光子晶体具有方向上的禁区，可利用来改进半导体激光器出射光的远场分布. 与电子晶体一样，如果在光子晶体中加一个缺陷，则会像深能级一样，在光子带隙中形成一个单模态，光场分布变成局域的. 图 10.12 是二维调制光子晶体中的缺陷结构以及在光子带隙中"受主模"的计算和测试结果. 这种局域缺陷造成的结构类似于一个法布里-珀罗腔，很适合用来做高 Q 值的激光微腔.

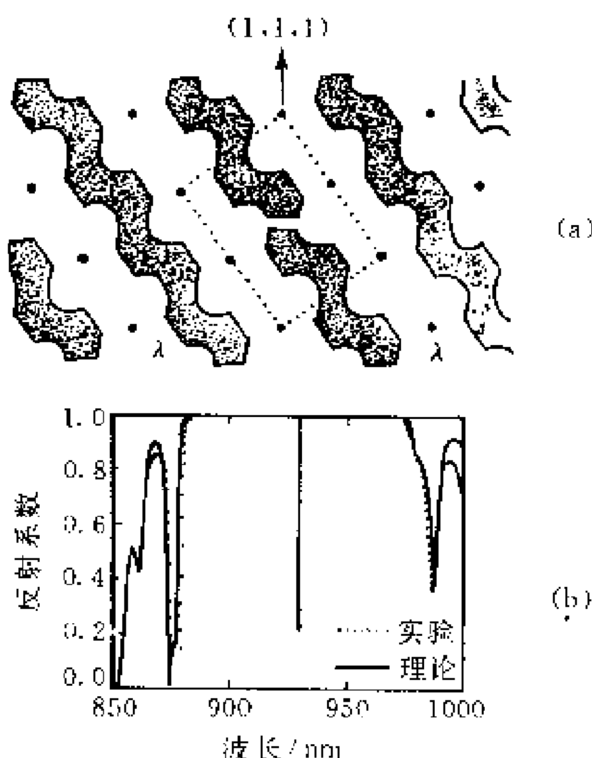


图 10.12 (a) 二维调制光子晶体中的缺陷
(b) 光子带隙中的"受主模"的计算和测试结果

10.6 计算半导体微结构电子态的一些理论方法

为了研究半导体超晶格和微结构的电子态性质，我们发展了一些行之有效的理论方法，取得了一些有意义的结果. 下面作一简单的介绍.

1. 有效质量理论的平面波展开方法[21]

对于超晶格结构，电子的有效质量方程可写为

$$\left[\frac{p^2}{2m^*}+V(z)\right]\psi(z)=E\psi(z),\qquad(10.6.1)$$

其中 m^* 是电子的有效质量，$V(z)$ 是导带边形成的有效势. 因为 $V(z)$ 是在 z 方向的周期函数，可以用平面波展开有效质量波函数

$$\psi(z)=\frac{1}{\sqrt{d}}\sum_n C_n e^{i(k+K_n)z},\qquad(10.6.2)$$

其中 d 是超晶格的周期，k 是 z 方向的波矢，

$$K_n=2\pi n/d,\quad n=0,\pm1,\pm2,\cdots.\qquad(10.6.3)$$

可以证明，$\psi(z)$ 是 z 的周期函数. 将(10.6.2)式代入方程(10.6.1)，从左边乘以 $(1/\sqrt{d})e^{-i(k-K_m)z}$，并对空间积分，就得到一组关于 C_n 的久期方程

$$\frac{\hbar^2}{2m^*}(k+K_m)^2C_m+\sum_n\langle m|V(z)|n\rangle C_n=EC_m,\qquad(10.6.4)$$

其中

$$\langle m|V(z)|n\rangle=\frac{1}{d}\int_0^d V(z)e^{i(K_n-K_m)z}dz.\qquad(10.6.5)$$

只要已知 $V(z)$，就能计算它的矩阵元. 原则上(10.6.2)式中的展开项应取无穷多项，但由于我们关心的是量子阱中最低的几个电子态，因此只需在展开级数中取有限项，如前 15 项($n=0,\pm1,\cdots,\pm7$)就能得到收敛的结果.

量子阱中空穴子带的计算复杂一些.因为价带顶是简并的,包含了轻、重空穴带,它的有效质量哈密顿量是一个 4×4 的矩阵.有效质量波函数是一个 4 分量的波函数.这时同样可以对每一个分量作平面波展开,代入有效质量方程得到久期方程,详见参考文献[21].

平面波展开方法可以应用到量子线[22]和量子点的情况.将量子线或量子点设想为空间周期排列的,利用周期性将波函数在二维或者三维方向上作平面波展开,就可以进行类似的计算.只要将势垒高度取得足够高,使得各个量子线(或点)中的波函数没有重叠,则计算结果可以看作是孤立量子线(或点)的结果.

2. 经验赝势的平面波展开方法[23]

有些超晶格、微结构的问题不能用有效质量理论解决,如第二类或第三类超晶格、Si/Ge 超晶格、GaAs/AlAs 短周期超晶格中的 Γ-X 态混合等问题,这些都属于两种材料中不同导带底或价带顶的量子限制态问题.这时需要用经验赝势的平面波展开方法.

假定在由 A,B 两种材料组成的超晶格中,晶体赝势分别为 $V_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r})$和 $V_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r})$.取两个势的平均势 $V_0(\boldsymbol{r})$为超晶格势的 0 级近似,用平面波展开方法计算得到能带能量 $E_n(\boldsymbol{k})$和相应的波函数 $\psi_{lk}(\boldsymbol{r})$.再用简并微扰方法计算超晶格的能带结构.超晶格在 A 和 B 材料中的微扰势分别为

$$\Delta V(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} V_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r}) - V_0(\boldsymbol{r}), \\ V_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r}) - V_0(\boldsymbol{r}). \end{cases} \tag{10.6.6}$$

将超晶格波函数用零级波函数 $\psi_{lk}(\boldsymbol{r})$展开,

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{lk} C_{lk}\psi_{lk}(\boldsymbol{r}). \tag{10.6.7}$$

由于在 z 方向上的周期性,在 z 方向上的波矢 $\boldsymbol{k}$ 取有限个值,

$$k = 2\pi n/Na, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \tag{10.6.8}$$

其中 a 是晶格常数,Na 是在 z 方向上的周期.l 只取靠近价带顶和导带底的 4 个能带,因为其他远的能带对超晶格中的态影响很

小.用这种方法可以使计算工作量大大减小.我们用这种方法研究了 GaAs/AlAs 短周期超晶格中的 Γ-X 态混合效应[24]、第二类超晶格 InAs/GaSb 和第三类超晶格 HgTe/CdTe 的电子结构[25].

在赝势平面波展开方法的基础上,我们发展了赝势异质结模型.用这个模型研究了 Si 量子线[26],以及 Si,GaAs,ZnSe 量子线[27]和量子点[28]的电子结构.得出,在 Si 量子线、量子点中,由于量子限制效应将会产生光跃迁,但是它的强度还不足以解释多孔硅的强的发光.对于 GaAs 量子线和点,当它的直径足够小时,能隙由直接变为赝直接的,光跃迁概率大大减小.对于 ZnSe 量子线和点,不论它的直径多小,能隙总是直接的,具有大的光跃迁概率.

3. 有效质量的球张量模型[29]

半导体微结构中有一类是半导体团簇,形状近于球形.原则上用有效质量平面波展开方法也能计算它的电子结构,但由于空穴的有效质量哈密顿量是一个 4×4 的矩阵,用平面波展开方法计算工作量会很大.我们利用团簇的球对称性质,将研究受主态的球张量模型(见(2.5.2)式),推广应用到研究半导体团簇的空穴态,得到了波函数的分类和跃迁选择定则等,并使计算大为简化.结果得到,团簇空穴态波函数包含了 L 和 $L+2$ 态的混合,光跃迁选择定则与简单的抛物带模型得出的结果有很大不同,为 $\Delta n\neq 0, \Delta L=0,\pm 2$.其中 n 是电子、空穴态波函数的主量子数,L 是轨道量子数.

4. 紧束缚集团模型

为了研究量子点中的缺陷、杂质或表面态的效应,用紧束缚集团模型是比较合适的.为了减小计算工作量,通常要利用集团对中心原子的四面体点群(T_d)对称性,将基函数按照 A_1,T_2 等表示分类,对每一种表示分别进行计算,使工作量大大减小.以前我们利用这一方法计算了半导体中的深能级,并介绍了构造对称表示基函数的方法[30].为了计算光跃迁概率,利用了经验紧束缚矩阵元模型[26,31],用经验方法定出轨道之间的光跃迁矩阵元

$$P^{\beta}_{\alpha\alpha'}(\tau) = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\frac{2}{m_0}\right)^{1/2}\int \phi_{\alpha}(\boldsymbol{r})\frac{\partial}{\partial \beta}\phi_{\alpha'}(\boldsymbol{r}-\tau)\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \quad (10.6.9)$$

其中 $\alpha,\alpha'=x, p_x, p_y, p_z$,代表原子轨道波函数,$\beta=x,y,z$ 代表入射光子的偏振方向. 这些经验轨道跃迁矩阵元是通过计算体材料的带间跃迁矩阵元,然后与赝势计算结果比较而定出来的. 我们利用这一模型计算了直径 1～4 nm 的 Si 团簇[13],结果已经在 10.3 节中给出.

参 考 文 献

[1] Weisbuch C. *Physica Scripta*, 1996, **168**: 102

[2] Esaki L, Tsu R. *IBM J. Res. Dev.*, 1970, **14**: 61

[3] 夏建白. 物理, 1998, **27**: 141

[4] Arakawa Y, Sakaki H. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 40: 939

[5] Benisty H, Sotomayer-Torres C M, Weisbuch C. *Phys. Rev.*, 1991, **B44**: 983

[6] Kono T, Hagamune Y, Nishioka M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 1564

[7] Woggon U. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*. Berlin: Springer-Verlag, 1997

[8] 夏建白. 半导体学报, 1998, **19**: 321

[9] Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1046

[10] Petrova-Koch V, Muschik T, Kux A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 943

[11] Schuppler S, Fridman S L, Marcus M A, et al. *Phys. Rev.*, 1995, **B52**: 4910

[12] Dinh L N, Chase L L, Balooch M, et al. *Phys. Rev.*, 1996, **B54**: 5029

[13] Xia J B, Cheah K W. *Phys. Rev.*, 1999

[14] 夏建白. 物理, 1995, **24**: 391

[15] Scott-Thomas J H F, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**: 583

[16] Kouwenhoven L P, et al. *Z. Phys. B*, 1991, **85**: 367

[17] Kouwenhoven L P, et al. *Z. Phys. B*, 1991, **85**: 381

[18] 章蓓. 物理, 1996, 11: 652; 郑厚植. 半导体学报, 1997, **18**: 481

[19] Gmachl C, et al. *Science*, 1998, **280**: 1556

[20] Russel P J, Birks T A, Lloyd-Lucas D. *Confined Electrons and Photons*. Ed. Burstein E, Weisbuch C. New York: Plenum Press, 1995. 585

[21] 汤蕙, 黄昆. 半导体学报, 1987, **8**: 1

[22] 夏建白, 黄昆. 半导体学报, 1987, **8**: 563

[23] 夏建白、Baldereschi A. 半导体学报，1987，**8**：574

[24] Xia J B. *Phys. Rev.*，1988，**B38**：8358

[25] Xia J B. *Phys. Rev.*，1989，**B39**：3310

[26] Xia J B，Chang Y C. *Phys. Rev.*，1992，**B46**：10894

[27] Xia J B，Cheah K W. *Phys. Rev.*，1997，**B55**：15688

[28] Xia J B，Cheah K W. *J. Phys. C*，1997，**9**：9853

[29] Xia J B. *Phys. Rev.*，1989，**B40**：8500

[30] 夏建白，半导体学报，1982，**3**：417

[31] Chang Y C，Aspnes D E. *Phys. Rev.*，1990，**B41**：12002

部分符号表

a　晶格常数

a^+、a　产生和消灭算符

a_B^*　有效玻耳半径

A、B、C　有效质量参量

$A(E)$　格林函数的谱函数

$\boldsymbol{A}$　电场或磁场的矢势

B_0　体模量

$\boldsymbol{B}$　磁场强度

c　光速

C_{11}、C_{12}、C_{44}　弹性常数

C_L　平均弹性常数

$C_{\alpha\beta}(kk,\boldsymbol{q})$　库仑矩阵

d　原子间距离，超晶格周期

$D_{ij}^{\alpha\beta}$　有效质量哈密顿量矩阵参量

D_s、D_a　有效质量哈密顿量矩阵的对称和反对称部分

S、T　壳模型中的动力矩阵

M、Z、Y　壳模型中的质量，电荷矩阵

e　电子电量

e^*　电子-光学声子相互作用的有效电荷

$\boldsymbol{e}$　光偏振方向的单位矢量

E　能量

E_A　受主束缚能

E_B　激子束缚能

E_D　施主束缚能

E_F　费米能量

E_g　能隙

$\boldsymbol{E}$　电场强度

f　电子分布函数，能带填充因子

f_g　振子强度

F_k　作用在核上的广义力

$\boldsymbol{F}$　原子间作用力

G　格林函数

h　普朗克常数

h_c　雷-丁方程中的电子平均能量

H　哈密顿量

I　荧光强度

I_a　原子的电离势

$\boldsymbol{I}$　自旋等于1的自旋矩阵

$\boldsymbol{j}$　电流密度

$\boldsymbol{J}$　自旋等于3/2的自旋矩阵

k　一个元胞内的原子序数

k_B　玻耳兹曼常数

k_F　费米波矢

$\boldsymbol{k}$　波矢

K　汤川势的屏蔽常数

l_ϕ　相干长度

L、M、N　有效质量参量

m_0　自由电子质量

m^*　电子有效质量

m_x、m_y、m_z　电子有效质量

$m_\perp^*$、$m_\parallel^*$　电子有效质量

M　振子的质量

M_k　原子质量

M_{ij}　动量矩阵元

n　折射率，载流子浓度

$n(E)$ 电子局域态密度

N 复折射率

$N(E)$ 电子态密度

N,P 半导体类型

p 原子轨道波函数，流体静压强

p^{α}_{in} 各能带态的动量矩阵元

$\boldsymbol{p}$ 壳模型中的偶极矩

$\boldsymbol{p},\boldsymbol{P}$ 动量算符

P 导带态和价带态的动量矩阵元

$P_{i\to f}$ 跃迁概率

$P(\omega)$ 散射光功率频谱

P 主值积分符号

$\boldsymbol{P}(t)$ 极化度

P_0 电子质心动量

$\boldsymbol{q}$ 声子波矢

Q 代表光跃迁概率的量，微腔品质因子

$\boldsymbol{Q}$ Jahn-Teller 效应中的核坐标

R 晶体反射系数，介观系统反射概率

R_H 霍尔系数

Ry^* 有效里德伯能量单位

$R_{\alpha\beta}(kk,\boldsymbol{q})$ 动力矩阵

s 原子轨道波函数

S 黄昆-Rhys 因子

T 介观系统透射概率

T_e,T_h,T_L 电子、空穴、晶格温度

T_d 四面体对称群表示

u 辐射场能量密度

$\boldsymbol{u}(lk)$ 原子位移

U 电子相关能

v_d 电子漂移速度

v_i 原子赝势

v_{ion} 裸离子赝势

v_s,v_a 对称和反对称赝势形状因子

v_s 声速

V 晶体体积，外势

V_p 晶体赝势

V_H,V_{xc} 电子静电，交换相关势

$\boldsymbol{w}$ 约化位移矢量

$W(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})$ 散射概率

Z 化学价，离子荷电数

α 吸收系数，极化率

α,β Bethe 格子模型中的传输变量

α,β,γ 力常数

β 微腔自发辐射的耦合系数

$\beta(t)$ Rabi 频率

γ 阻尼因子

γ_c 导带非球对称参量

$\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3$ 有效质量参量

$\gamma(E)$ 相移因子

Γ 施主能级压力系数

δ 谷间耦合能量

Δ 自旋轨道分裂能量

Δ^{Γ} 布洛赫函数积分

Δ_δ 电子能量与晶格坐标的线性关系系数

ϵ 复介电函数，透射概率的改变量

ε_0 介电常数

ε_∞ 高频介电常数

$\varepsilon(q)$ 介电屏蔽函数

$\varepsilon(\omega)$ 介电响应函数

ζ 有效质量球模型的 $2\gamma_2/\gamma_1$

$\theta(\boldsymbol{q})$ 声子能量

Θ $\boldsymbol{k}$ 与 x 轴夹角

κ 消光系数

λ 自旋轨道耦合常数，光在介质中的波长

μ 化学势，迁移率

μ_M 两原子的折合质量

μ_{eh} 电子和空穴的折合质量

ξ 磁场引入的非对称常数

Ξ_d 形变势参量

ρ 电子密度，质量密度

ρ 密度矩阵

σ 电导率

σ 泡利自旋算符

$\Sigma(E)$ 相干势

τ 载流子散射弛豫时间，寿命

ϕ_n 电流位相角

ϕ 有效质量包络函数

Φ 晶体势能，磁通量

χ 极化率

Ψ,ψ 波函数

ω 光波(角)频率，交变电场频率

ω_B 布洛赫振荡频率

ω_c 回旋角频率

Ω 元胞体积

Ω_a 原子体积

Ω 解布洛赫方程的赝场矢量